

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年8月5日 (05.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/065435 A1

(51) 国際特許分類: C08F 210/18, 4/64

県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内  
Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000586

(22) 国際出願日: 2004年1月23日 (23.01.2004)

(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031  
東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山  
崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2003-014524 2003年1月23日 (23.01.2003) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化  
学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒  
1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松浦 貞彦 (MAT-  
SUURA, Sadahiko) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市  
長浦 580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 村  
上 英達 (MURAKAMI, Hidetatsu) [JP/JP]; 〒2990265  
千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式  
会社内 Chiba (JP). 羽佐田 恭弘 (HASADA, Yasuhiro)  
[JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32  
三井化学株式会社内 Chiba (JP). 斎藤 純治 (SAITO,  
Junji) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-  
32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 藤田 照典 (FU-  
JITA, Terunori) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長  
浦 580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 松  
居 成和 (MATSUI, Shigekazu) [JP/JP]; 〒2990265 千葉(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が  
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH,  
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).添付公開書類:  
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ETHYLENE/ $\alpha$ -OLEFIN/UNCONJUGATED POLYENE COPOLYMER AND ETHY-  
LENE/ $\alpha$ -OLEFIN/UNCONJUGATED POLYENE COPOLYMER(54) 発明の名称: エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法およびエチレン・ $\alpha$ -オレフィ  
ン・非共役ポリエン共重合体(57) Abstract: A process for producing an ethylene/ $\alpha$ -olefin/unconjugated polyene copolymer, which comprises copolymerizing  
ethylene, an  $\alpha$ -olefin, and an unconjugated polyene in a hydrocarbon solvent with the aid of a transition metal compound catalyst  
to obtain a solution containing a copolymer and removing the unreacted monomers and the hydrocarbon solvent from the solution  
without removing the residual catalyst, characterized in that the monomers are copolymerized under the conditions of a polymeriza-  
tion temperature of 100°C or higher and a polymerization pressure of 2.7 MPa or higher while regulating the concentration of the  
unconjugated polyene in the polymerization mixture solution to a value less than the maximum unconjugated-polyene concentration  
Cmax (mol/L) shown below: Cmax = 0.050 (mol/L) when the iodine value (IV) of the copolymer is 9.0 to less than 17.0 g/100g,  
and Cmax = 0.104 (mol/L) when the iodine value (IV) of the copolymer is not lower than 17.0 g/100g.

[続葉有]



## (57) 要約:

エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとを、

炭化水素溶媒中、遷移金属化合物触媒を用いて共重合して得られた共重合体を含む溶液から、触媒残渣を除去することなく未反応単量体および炭化水素溶媒を除去する、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法であって、

重合温度 $100^{\circ}\text{C}$ 以上、重合圧力 $2.7\text{MPa}$ 以上の条件下、

重合溶液中の非共役ポリエン濃度が以下に示す最大非共役ポリエン濃度 $C_{\text{max}}$  ( $\text{mol/L}$ ) 未満で共重合することを特徴とするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法；

共重合体のヨウ素価 (IV) が $9.0\text{g}/100\text{g}$ 以上 $17.0\text{g}/100\text{g}$ 未満の場合：

$$C_{\text{max}} = 0.050 \text{ (mol/L)}$$

共重合体のヨウ素価 (IV) が $17.0\text{g}/100\text{g}$ 以上の場合：

$$C_{\text{max}} = 0.104 \text{ (mol/L)}。$$

## 明 細 書

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法およびエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体

5

## 発明の技術分野

本発明は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の新規な製造方法、および新規なエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体に関するものである。

## 10 背景技術

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、EPDMとして知られるゴム材料であり、各種樹脂の改質材、電線被膜材、防水シート材、ベルトや各種ホースさらには自動車部品材料として広範に用いられる。また、分子量の低い液状EPDMは、シーラント、燃料電池のセパレーターフィルムとして  
15 有用である。さらに必要な場合、例えばイオウ、過酸化物等により加硫してゴム特性が増し使用される。

従来これらの共重合体の製造方法としては、一般的には、バナジウム系の触媒を用いてなされてきた。バナジウム触媒を用いた場合、触媒活性が低く、生成物を脱触媒、または脱灰処理するプロセスが必要となりコスト的に不利になる。  
20 る。また、特開平5-262827号公報や特開平9-151205号公報においては遷移金属のメタロセン化合物とアルミノキサンを触媒とするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムの製造方法も報告されているが、触媒活性は高いものの重合体への非共役ジエン転化率が低く、より多くの非共役ジエンをフィードする必要がありコスト的に不利になるという問題があった。

また、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体においては、低温での特性、例えば柔軟性が要求されることがあり、さらに低温柔軟性が高められることがより好ましい。このEPDMゴムをより効率的に、より安く、さらによりよい特性を有するものを製造するための製造方法の開発が望まれている。

5

〔発明が解決しようとする課題〕

例えば、触媒活性がより高い触媒系の開発は、製造時間を短くし、より効率的で、コスト的に有利な製造方法を提供することになる。さらにこの場合、使用する触媒の量は減少するため、生成物を脱触媒、または脱灰処理するプロセスを省略可能であり、製品のコスト、さらには品質上極めて有利なものとなる。

10

また、非共役ポリエン転化率がより高い触媒系の開発も、非共役ポリエンフィード量を下げ、従ってより効率的なコスト的に有利な製造方法を提供することになる。また脱触媒、または脱灰処理するプロセスは多量の廃液を伴うのが一般で、このプロセスの省略は環境への負荷が減少し持続可能な発展に寄与する。

15

さらには、従来のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体よりも低温柔軟性に優れる共重合体を提供できれば工業的にも好ましい。

本発明者らは、望ましい特性を有する共重合体ゴムの新規な製造方法について鋭意検討を重ねた結果、エチレン、 $\alpha$ -オレフィンおよび非共役ポリエンを高活性で重合可能で、かつ非共役ポリエンの転化率が高い望ましい特性を有するEPDM共重合体ゴムの製造方法を見出し、本発明を完成させるに至った。また、低温での柔軟性がさらに良いエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体を見出し、本発明を完成させるに至った。

20

発明の開示



本発明の第1のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法は、

エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとを、炭化水素溶媒中、遷移金属化合物触媒を用いて共重合して得られた共重合体を含む溶液から、触媒残渣

- 5 を除去することなく未反応単量体および炭化水素溶媒を除去する、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法であって、

重合温度100℃以上、重合圧力2.7MPa以上の条件下、

重合溶液中の非共役ポリエン濃度が以下に示す最大非共役ポリエン濃度  $C_{\max}$  (mol/L) 未満で共重合することを特徴としている；

- 10 共重合体のヨウ素価 (IV) が9.0g/100g以上17.0g/100g 未満の場合：

$$C_{\max} = 0.050 \text{ (mol/L)}$$

共重合体のヨウ素価 (IV) が17.0g/100g以上の場合：

$$C_{\max} = 0.104 \text{ (mol/L)}。$$

- 15 本発明の第2のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法は、

エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとを、炭化水素溶媒中、遷移金属化合物触媒を用いて共重合して得られた共重合体を含む溶液から、触媒残渣を除去することなく未反応単量体および炭化水素溶媒を除去する、エチレン・

- 20  $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法であって、

重合温度100℃以上、炭化水素溶媒と未反応単量体との蒸気圧の合計が2.7MPa以上の条件下、

重合溶液中の非共役ポリエン濃度が以下に示す最大非共役ポリエン濃度  $C_{\max}$  (mol/L) 未満で共重合することを特徴としている；

共重合体のヨウ素価 (IV) が  $9.0 \text{ g} / 100 \text{ g}$  以上  $17.0 \text{ g} / 100 \text{ g}$  未満の場合 :

$$C_{\max} = 0.050 \text{ (mol/L)}$$

共重合体のヨウ素価 (IV) が  $17.0 \text{ g} / 100 \text{ g}$  以上の場合 :

5  $C_{\max} = 0.104 \text{ (mol/L)}。$

本発明の第3のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法は、

- エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとを、炭化水素溶媒中、遷移金属化合物触媒を用いて共重合して得られた共重合体を含む溶液から、触媒残渣  
10 を除去することなく未反応単量体および炭化水素溶媒を除去する、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法であって、

重合温度  $T$  (K)、重合圧力  $P_a$  (MPa) の条件下、

重合溶液中の非共役ポリエン濃度が以下に示す最大非共役ポリエン濃度  $C_{\max}$  (mol/L) 未満で共重合することを特徴としている ;

- 15 重合温度が  $353.16 \text{ K}$  ( $80^\circ\text{C}$ ) 未満の場合 :

$$C_{\max} = 0.050 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{(12.25 + 1.16 \times \log P_a + 5.37 \times \log(1/T))}$$

重合温度が  $353.16 \text{ K}$  ( $80^\circ\text{C}$ ) 以上  $393.16 \text{ K}$  ( $120^\circ\text{C}$ ) 未満の場合 :

$$C_{\max} = 0.050 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{(11.88 + 1.23 \times \log P_a + 5.23 \times \log(1/T))}$$

- 20 重合温度が  $393.16 \text{ K}$  ( $120^\circ\text{C}$ ) 以上の場合

$$C_{\max} = 0.050 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{(19.02 + 1.61 \times \log P_a + 8.02 \times \log(1/T))}。$$

本発明の第4のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法は、

エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとを、炭化水素溶媒中、遷移金

属化合物触媒を用いて重合して得られた共重合体を含む溶液から、触媒残渣を除去することなく未反応単量体および炭化水素溶媒を除去する、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法であって、

- 重合温度  $T$  (K)、炭化水素溶媒と単量体との蒸気圧の合計  $P_b$  (MPa) の  
5 条件下、

重合溶液中の非共役ポリエン濃度が以下に示す最大非共役ポリエン濃度  $C_{max}$  (mol/L) 未満で共重合するあることを特徴としている；

重合温度が 353.16 K (80°C) 未満の場合：

$$C_{max} = 0.050 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{(12.25 + 1.16 \times \log P_b + 5.37 \times \log(1/T))}$$

- 10 重合温度が 353.16 K (80°C) 以上 393.16 K (120°C) 未満の場合：

$$C_{max} = 0.050 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{(11.88 + 1.23 \times \log P_b + 5.23 \times \log(1/T))}$$

重合温度が 393.16 K (120°C) 以上の場合

$$C_{max} = 0.050 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{(19.02 + 1.61 \times \log P_b + 8.02 \times \log(1/T))}。$$

- 15 本発明の第5のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法は、

エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとを、炭化水素溶媒中で式(1)を満たす条件で共重合し、重合後の重合液から触媒残渣を除去する工程を含まないことを特徴としている。

- 20  $[\text{重合液中のエチレン濃度 (wt\%)} \times \text{ポリマー中の非共役ポリエン濃度 (wt\%)} \div \text{重合液中の非共役ポリエン濃度 (wt\%)}] \geq 20 \quad \dots (1)$

この際、重合後の重合液から触媒残渣を除去することなしに、未反応単量体および炭化水素溶媒を除去することが好ましい。また、未反応単量体および炭化水素溶媒の除去が蒸発除去で行われることが特に好ましい。

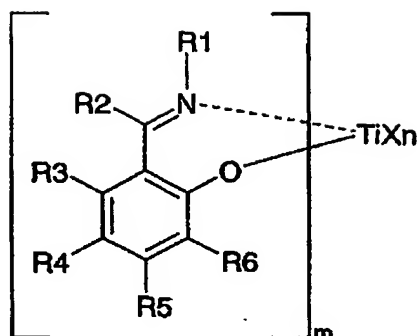
また、前記第1から第5の方法で得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体中に残存する未反応ポリエン含量が500ppm以下であることが好ましい。

また、前記第1から第5の方法で用いられる遷移金属化合物触媒は、重合温度80℃下、反応器内部が気相と液相からなる反応装置を用い、気相部のエチレンとプロピレンとの分圧の合計が0.6MPa以上、かつ液相部の非共役ポリエン濃度が15mmol/L以下の条件でエチレンとプロピレンと非共役ポリエンとを共重合した際に、エチレン含量70mol%、ヨウ素価15以上のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体を与える触媒であることが好ましい。

また、前記第1から第5の方法で得られる共重合体の遷移金属含有量が20ppm以下であることが好ましい。

また、用いられる遷移金属化合物触媒は、

- (A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、
  - (B) 下記(B-1)から(B-3)から選ばれる少なくとも1種の化合物；
  - (B-1) 有機金属化合物、
  - (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、
  - (B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、
- とからなる遷移金属化合物を含む重合触媒であることが好ましい。



... (I)

- [式中、 $m$ は、1～4の整数を示し、 $R1 \sim R5$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 $R6$ は、フェニル基に結合した炭素が1級、2級、または3級炭素である脂肪族炭化水素基、フェニル基に結合した炭素が1級、2級、または3級炭素である脂環族炭化水素基および芳香族基から選ばれ、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。
- 10 また、 $m$ が2以上の場合には $R1 \sim R6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく（但し、 $R1$ 同士が結合されることはない）、 $n$ は、チタン原子の価数を満たす数であり、 $X$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 $n$ が2以上の場合、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また $X$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。]
- 15

本発明で得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとの共重合体

であって、

(i) 100℃のムーニー粘度ML (1+4) 100℃が5~190、もしくは135℃のデカリン中での極限粘度 $[\eta]$ が0.02~10dl/gであること、

- 5 (ii) エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとの合計100モル%に対して、

エチレンが50~98.9モル%、

炭素数3から20の $\alpha$ -オレフィンが1~49.9モル%、

非共役ポリエンが0.1~49モル%の割合で存在すること、および

- 10 (iii) 以下に示すB値が以下の式(2)の関係を満足すること、  
を特徴とする共重合体であることが好ましい。

$$B \geq (1/a - 1) \times 0.26 + 1 \quad \dots (2)$$

[式中、 $B = (c + d) / (2 \times a \times (e + f))$ 、

a : エチレンモル分率、c : エチレン- $\alpha$ -オレフィンダイアッドモル分率、

- 15 d : エチレン-非共役ポリエンダイアッドモル分率、

e :  $\alpha$ -オレフィンモル分率、f : 非共役ポリエンモル分率、である。]

本発明で得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン非共役ポリエン共重合体は、ノルボルネン骨格を有するポリエンであることを特徴とする共重合体であることが好ましい。

- 20 本発明で得られるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン非共役ポリエン共重合体の、 $^{13}\text{C}$ NMRスペクトルの強度比 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ が0.015~0.15であることが好ましい。

本発明で得られる共重合体の遷移金属含有量が20ppm以下であることが好ましい。

### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明におけるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法について具体的に説明する。

#### $\alpha$ -オレフィン類

- 5      本発明においては、使用可能な $\alpha$ -オレフィンは特に制限されないが、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンが使用可能である。例えば、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デ
- 10    セン、1-ドデセン、1-テトラドデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン及び1-エイコセンなどを挙げることができる。これらの中では、炭素数3～8の $\alpha$ -オレフィンが好ましく、特に好ましくは、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが挙げられる。

- さらにこれらの $\alpha$ -オレフィンは一種類単体でも、またはこれらの複数の混合
- 15    物も用いることが可能である。これら $\alpha$ -オレフィンの選択については、生成する共重合体ゴムの特性上最も望ましいものとなるように適当に選択可能である。例えば、当該共重合体または当該共重合体を含む混合物を加硫処理した際の物性を望ましくするように選択することができる。

#### 非共役ポリエン類

- 20    本発明においては種々の非共役ポリエンが使用可能であるが、環状、または鎖状の種々のポリエン化合物が好適に使用可能である。

環状非共役ポリエンの具体例としては、ジシクロペンタジエン、2-メチル-2,5-ノルボルナジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリ

デン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン等が挙げられる。

鎖状非共役ポリエンの具体例としては、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、6-メチル-1,5-ヘプタジエン等が挙げられる。

中でも環状非共役ジエン、特にノルボルニル骨格を有する環状非共役ジエンが好ましく、5-エチリデン-2-ノルボルネンがさらに好ましい。

#### エチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体

本発明において製造されるエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体  
 10 (以下、「エチレン系共重合体ゴム」ともいう。)は、(i)エチレンから誘導される構造単位(エチレン単位)と、(ii)炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンから誘導される構造単位( $\alpha$ -オレフィン単位)とを、モル比((i)/(ii))で表して99/1~1/99、好ましくは85/15~50/50、さらに好ましくは82/18~55/45の割合で含有していることが望ましい。

15 また、エチレン化合物中の非共役ポリエン化合物に由来する構造単位が、全構造単位中、0.1~50mol%、好ましくは0.2~8mol%、さらに好ましくは0.3~5mol%の割合で含有されることが望ましい。

本発明において、エチレン系共重合体ゴムの135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は、0.02~10dl/g、好ましくは0.02~5dl/g、  
 20 さらに好ましくは0.02~4dl/gの範囲にあることが望ましい。

本発明において、ヨウ素価は、0.5~50、好ましくは1~40、特に好ましくは3~35であることが望ましい。

本発明の第1のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法は、



エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとを、炭化水素溶媒中、遷移金属化合物触媒を用いて共重合して得られた共重合体を含む溶液から、触媒残渣を除去することなく未反応単量体および炭化水素溶媒を除去する、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法であって、

- 5 重合温度100℃以上、重合圧力2.7MPa以上の条件下、

重合溶液中の未反応の非共役ポリエン濃度が以下に示す最大非共役ポリエン濃度  $C_{\max}$  (mol/L) 未満で共重合することを特徴とするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法である。

共重合体のヨウ素価 (IV) が9.0g/100g以上17.0g/100g

- 10 未満の場合：

$$C_{\max} = 0.050 \text{ (mol/L)} \quad \dots (1-1)$$

共重合体のヨウ素価 (IV) が17.0g/100g以上の場合：

$$C_{\max} = 0.104 \text{ (mol/L)} \quad \dots (1-2)$$

- 15 本発明の製造方法において用いられる炭化水素溶媒は、炭化水素化合物である。具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；

シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素を挙げることができる。

- 20 また、炭化水素溶媒は、炭化水素化合物をハロゲンで置換したものであってもよい。具体的には、エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素を挙げることができる。

またこれらの化合物は、一種単独で、または2種以上組み合わせて使用することができる。

後述する脱溶媒の点から、炭素数が4〜12個のものであることが好ましい。  
また、炭素原子と水素原子のみから構成されるものであることが好ましい。

重合圧力は、通常、0.1MPa〜10MPa、好ましくは0.4MPa〜5MPaである。更に詳しくは温度により適切な圧力がある。すなわち100℃以上においては2.7〜5MPaが好ましい。これは、この範囲であれば触媒活性が充分であり、また設備費および設備運転のための電力費の点でも有利である。

重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。重合反応器は特に制限がなく、槽型反応器、管型反応器などが用いられる。

ここで重合圧力とは、重合器内を代表する圧力であり、重合器に圧力計を取り付けて測定することができる。気相部を持つ重合器では気相液相のどちらの部分も測定しても良い。また管型反応器では平均の圧力を採用する。槽型反応器では測定箇所は問わない。圧力の変化するバッチ式重合においては平均の圧力を採用し、端的には重合開始時の圧力と重合終了時の圧力とで平均をとる。

圧力計としてはブルドン管式圧力計などが挙げられる。

重合温度とは、重合溶液の温度であり、槽型反応器では重合溶液の温度が均一であればどの個所で測定しても良い。管型反応器では圧力の平均を求めるために圧力を測定したと同じ個所の温度を測定して平均をとる。

共重合体のヨウ素価は、通常の方法で測定することができる。

本発明においては、重合溶液中の未反応の非共役ポリエン濃度C (mol/L) が上記C<sub>max</sub> 未満の範囲にある状態で共重合を行う。この範囲にあれば、未反応単量体の除去が容易であり、得られた共重合体は、簡便な方法で未反応

単量体を除去した場合でも残留未反応非共役ポリエンの量が少なく、また、臭気が少ないため好ましいものとなる。

ここで、共重合体のヨウ素価 (IV) が  $9.0 \text{ g} / 100 \text{ g}$  以上  $17.0 \text{ g} / 100 \text{ g}$  未満の場合、 $C_{\text{max}}$  (mol/L) は  $0.050$  (mol/L) である  
5 が、好ましくは、 $0.040$  (mol/L)、より好ましくは  $0.030$  (mol/L) である。

また、共重合体のヨウ素価 (IV) が  $17.0 \text{ g} / 100 \text{ g}$  以上の場合、 $C_{\text{max}}$  (mol/L) は  $0.104$  (mol/L) であるが、好ましくは、 $0.083$  (mol/L)、より好ましくは  $0.063$  (mol/L) である。

10 ここで重合溶液中の未反応の非共役ポリエン濃度の調整は、供給する非共役ポリエンの量を調整することで行うことができる。重合液中の未反応非共役ポリエン濃度は物質収支により求める。バッチ式重合における濃度は、初期及び最終濃度を物質収支および／または気液平衡推算式（ここでは SRK 式）により求めて、その平均値とする。

15 本発明では上記のようにして得られた共重合体を含む溶液から、触媒残渣を除去することなく未反応単量体および炭化水素溶媒を除去することを特徴としている。

触媒残渣の除去は、例えば、重合体溶液を水、アルコールまたはケトンと接触をさせて、触媒残渣を水、アルコール、またはケトンに移行させた後、水、  
20 アルコールまたはケトンに触媒残渣とともに除去することで行う。いわゆる脱灰と呼ばれる操作である。本発明では触媒残渣の除去を行うことなく、未反応単量体および炭化水素溶媒を除去する。

未反応単量体および炭化水素溶媒の除去方法としては特に制限はないが、蒸発除去によるものが好ましい。蒸発除去の方法は、例えば、「新ポリマー製造

プロセス」(1994年、工業調査会発行)のp372に記載されている。この方法によれば、例えば、共重合体溶液を150～250℃に加熱しドラム中でフラッシュさせて90%以上の濃度の溶液とし、次いで脱気式押し出し機で乾燥を行うことで、未反応単量体および炭化水素溶媒の除去ができる。

- 5 このようにして得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、残存未反応非共役ポリエン含有量が少なく、また遷移金属含有量が少ない。

本発明の第2のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法は、

- 10 エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとを、

炭化水素溶媒中、遷移金属化合物触媒を用いて共重合して得られた共重合体を含む溶液から、触媒残渣を除去することなく未反応単量体および炭化水素溶媒を除去する、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法であって、

- 15 重合温度100℃以上、炭化水素溶媒と未反応単量体との蒸気圧の合計が2.7MPa以上の条件下、

重合溶液中の未反応の非共役ポリエン濃度が以下に示す最大非共役ポリエン濃度  $C_{\max}$  (mol/L) 未満で共重合することを特徴とするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体共重合体の製造方法である。

- 20 共重合体のヨウ素価(IV)が9.0g/100g以上17.0g/100g未満の場合：

$$C_{\max} = 0.050 \text{ (mol/L)} \quad \dots (2-1)$$

共重合体のヨウ素価(IV)が17.0g/100g以上の場合：

$$C_{\max} = 0.104 \text{ (mol/L)} \quad \dots (2-2)$$

炭化水素溶媒および単量体の蒸気圧の合計 ( $P_b$ ) は気相部がある重合器においては気相部の炭化水素溶媒および単量体のモル分率と重合圧力を乗じた値である。一方、気相部のない重合器においては、内容物の組成から、ポリマーを無視した気液平衡推算式により求める。気液平衡推算式には種々あるが、こ  
5    こでは SRK (Soave-Redlich-Kwong) 式を用いた。

本発明では共重合を遷移金属触媒を用いて、通常  $-50^{\circ}\text{C}$  以上  $200^{\circ}\text{C}$  以下、好ましくは  $0^{\circ}\text{C}$  以上  $170^{\circ}\text{C}$  以下、より好ましくは  $40^{\circ}\text{C}$  以上  $150^{\circ}\text{C}$  以下の範囲で行う。炭化水素溶媒および単量体の蒸気圧の合計 ( $P_b$ ) は、通常  $0.1\text{ MPa} \sim 10\text{ MPa}$ 、好ましくは  $0.4\text{ MPa} \sim 5\text{ MPa}$  である。更に詳しく  
10    は温度により適切な炭化水素溶媒および単量体の蒸気圧の合計 ( $P_b$ ) がある。すなわち  $100^{\circ}\text{C}$  以上においては  $2.7 \sim 5\text{ MPa}$  が好ましい。この範囲であれば触媒活性が充分でありまた設備費および設備運転のための電力費の点でも有利であるためである。

ここで、共重合体のヨウ素価 (IV) が  $9.0\text{ g}/100\text{ g}$  以上  $17.0\text{ g}$   
15    / $100\text{ g}$  未満の場合、 $C_{\text{max}}$  (mol/L) は  $0.050$  (mol/L) であるが、好ましくは、 $0.040$  (mol/L)、より好ましくは  $0.030$  (mol/L) である。

また、共重合体のヨウ素価 (IV) が  $17.0\text{ g}/100\text{ g}$  以上の場合、 $C_{\text{max}}$  (mol/L) は  $0.104$  (mol/L) であるが、好ましくは、 $0.083$  (mol/L)、より好ましくは  $0.063$  (mol/L) である。  
20    

このようにして得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、残存未反応非共役ポリエン含有量が少なく、また遷移金属含有量が少ない。

本発明の第3のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方

法は、

エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとを、炭化水素溶媒中、遷移金属化合物触媒を用いて共重合して得られた共重合体を含む溶液から、触媒残渣を除去することなく未反応単量体および炭化水素溶媒を除去する、エチレン・

- 5  $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法であって、

重合温度 $T$  (K)、重合圧力 $P_a$  (MPa) の条件下、

重合溶液中の未反応の非共役ポリエン濃度 $C$  (mol/L) が以下に示す最大非共役ポリエン濃度 $C_{max}$  (mol/L) 未満で共重合することを特徴とするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法である。

- 10 重合温度が353.16 K (80°C) 未満の場合：

$$C_{max} = 0.050 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{(12.25 + 1.16 \times \log P_a + 5.37 \times \log(1/T))} \dots (3-1)$$

重合温度が353.16 K (80°C) 以上393.16 K (120°C) 未満の場合：

- 15  $C_{max} = 0.050 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{(11.88 + 1.23 \times \log P_a + 5.23 \times \log(1/T))} \dots (3-2)$

重合温度が393.16 K (120°C) 以上の場合

$$C_{max} = 0.050 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{(19.02 + 1.61 \times \log P_a + 8.02 \times \log(1/T))} \dots (3-3)$$

- 20 ここで

$C$ ：重合溶液中の未反応の非共役ポリエン濃度 (mol/L)

$C_{max}$ ：上記式で定義される最大ポリエン濃度

(IV)：ポリマーヨウ素価 (g/100g)

$P_a$ ：重合圧力 (MPa)

T : 重合温度 (k)

を表す。

- 本発明では共重合を遷移金属触媒を用いて、通常、通常 $-50^{\circ}\text{C}$ 以上 $200^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ 以上 $170^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $40^{\circ}\text{C}$ 以上 $150^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲で行う。重合圧力は、通常 $0.1\text{MPa} \sim 10\text{MPa}$ 、好ましくは $0.4\text{MPa} \sim 5\text{MPa}$ である。更に詳しくは温度により適切な圧力がある。すなわち $100^{\circ}\text{C}$ 以上においては $2.7 \sim 5\text{MPa}$ が好ましい。

上記のような範囲であれば触媒活性が充分であり、設備費および設備運転のための電力費の点でも有利である。

- 10 重合反応方法、重合反応器については上記第1の製造方法の場合と同様である。また、重合圧力および重合温度は、上記第1の製造方法の場合と同じ意味であり、同様の方法によって測定できる。共重合体のヨウ素価は、通常の方法で測定することができる。

- 上記第3の共重合体の製造方法においては、C : 重合溶液中の未反応の非共役ポリエン濃度 ( $\text{mol/L}$ ) が上記式で規定される  $C_{\text{max}}$  未満の範囲にある状態で共重合を行う。この範囲にあれば、未反応単量体の除去が容易であり、得られた共重合体は、残留未反応非共役ポリエンの量が少ないため、臭気が少ないなどの点でもより好ましいものとなる。重合溶液中の未反応の非共役ポリエン濃度を調整する方法も、上記第1の製造方法と同様である。

- 20 重合温度が $353.16\text{K}$  ( $80^{\circ}\text{C}$ ) 未満の場合は、次式、

$$C_{\text{max}} = A_1 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{(12.25 + 1.16 \times \log P_a + 5.37 \times \log(1/T))}$$

において、 $A_1 = 0.050$ であることが必要であるが、 $A_1 = 0.040$ であることが好ましく、 $A_1 = 0.030$ であることがより好ましい。

重合温度が $353.16\text{K}$  ( $80^{\circ}\text{C}$ ) 以上 $393.16\text{K}$  ( $120^{\circ}\text{C}$ ) 未満

の場合は、次式、

$$C_{max} = A_2 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{(11.88 + 1.23 \times \log P_a + 5.23 \times \log(1/T))}$$

において、 $A_2 = 0.050$ であることが必要であるが、 $A_2 = 0.040$ であることが好ましく、 $A_2 = 0.030$ であることがより好ましい。

- 5 重合温度が  $393.16 \text{ K } (120^\circ\text{C})$  以上の場合は、次式、

$$C_{max} = A_3 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{(19.02 + 1.61 \times \log P_a + 8.02 \times \log(1/T))}$$

において、 $A_3 = 0.050$ であることが必要であるが、 $A_3 = 0.040$ であることが好ましく、 $A_3 = 0.030$ であることがより好ましい。

- 10 また本共重合体の製造方法においては、例えばヨウ素価 (IV) の共重合体を製造するにあたり、上記式を満たすように反応条件  $T$ 、 $C$ 、 $P_a$  を制御しながら共重合を行うことも態様の1つである。

- 本発明では前記第1の共重合体の製造方法と同様に、上記のようにして得られた共重合体を含む溶液から、触媒残渣を除去することなく未反応単量体および炭化水素溶媒を除去することによりエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリ  
15 エン共重合体を製造する。

このようにして得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、残存未反応非共役ポリエン含有量が少なく、また遷移金属含有量が少ない。

- 本発明の第4のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンの製造方法は、  
20 エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとを、炭化水素溶媒中、遷移金属化合物触媒を用いて重合して得られた共重合体を含む溶液から、触媒残渣を除去することなく未反応単量体および炭化水素溶媒を除去する、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法であって、

重合温度  $T$  (K)、炭化水素溶媒と単量体との蒸気圧の合計  $P_b$  (MPa) の



条件下、

重合溶液中の未反応の非共役ポリエン濃度  $C$  (mol/L) が以下に示す最大非共役ポリエン濃度  $C_{\max}$  (mol/L) 未満で共重合するあることを特徴とするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法である。

- 5 重合温度が 353.16 K (80°C) 未満の場合：

$$C_{\max} = 0.050 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{\{12.25 + 1.16 \times \log P_b + 5.37 \times \log(1/T)\}}$$

・・・(4-1)

重合温度が 353.16 K (80°C) 以上 393.16 K (120°C) 未満の場合：

10  $C_{\max} = 0.050 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{\{11.88 + 1.23 \times \log P_b + 5.23 \times \log(1/T)\}}$

・・・(4-2)

重合温度が 393.16 K (120°C) 以上の場合

$$C_{\max} = 0.050 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{\{19.02 + 1.61 \times \log P_b + 8.02 \times \log(1/T)\}}$$

・・・(4-3)

- 15 ここで

$C$ ：重合溶液中の未反応の非共役ポリエン濃度 (mol/L)

$C_{\max}$ ：上記式で定義される最大ポリエン濃度

(IV)：ポリマーヨウ素価 (g/100g)

$P_b$ ：炭化水素溶媒および単量体の蒸気圧の合計 (MPa)

- 20  $T$ ：重合温度 (K)

を表す。

ここで炭化水素溶媒および単量体の蒸気圧の合計 ( $P_b$ ) は気相部がある重合器においては気相部の炭化水素溶媒および単量体のモル分率と重合圧力を乗じた値である。

気相部のない重合器においては、内容物の組成から、ポリマーを無視した気液平衡推算式により求める。気液平衡推算式には種々あるが、ここではSRK (Soave-Redlich-Kwong) 式を用いた。

- 本発明では共重合を遷移金属触媒を用いて、通常、通常 $-50^{\circ}\text{C}$ 以上 $200^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ 以上 $170^{\circ}\text{C}$ 以下、より好ましくは $40^{\circ}\text{C}$ 以上 $150^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲で行う。炭化水素溶媒および単量体の蒸気圧の合計は、通常 $0.1\text{ MPa} \sim 10\text{ MPa}$ 、好ましくは $0.4\text{ MPa} \sim 5\text{ MPa}$ である。更に詳しくは温度により適切な炭化水素溶媒および単量体の蒸気圧がある。すなわち $100^{\circ}\text{C}$ 以上においては $2.7 \sim 5\text{ MPa}$ が好ましい。
- 10 上記のような範囲であれば触媒活性が充分であり、設備費および設備運転のための電力費の点でも有利であるためである。

- 重合反応方法、重合反応器については上記第二の製造方法の場合と同様である。また、重合温度は、上記第二の製造方法の場合と同じ意味であり、同様の方法によって測定できる。共重合体のヨウ素価は、通常の方法で測定することが
- 15 ができる。

- 上記第4の共重合体の製造方法においては、C：重合溶液中の未反応の非共役ポリエン濃度 ( $\text{mol/L}$ ) が上記式で規定される $C_{\text{max}}$ 未満の範囲にある状態で共重合を行う。この範囲にあれば、未反応単量体の除去が容易であり、得られた共重合体は、残留未反応非共役ポリエンの量が少ないため、臭気が少ないなどの点でもより好ましいものとなる。重合溶液中の未反応の非共役ポリエン濃度を調整する方法も、上記第二の製造方法と同様である。
- 20

重合温度が $353.16\text{ K}$  ( $80^{\circ}\text{C}$ ) 未満の場合は、次式、

$$C_{\text{max}} = B1 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10 \{12.25 + 1.16 \times \log P_b + 5.37 \times \log(1/T)\}$$

において、 $B1 = 0.050$ であることが必要であるが、 $B1 = 0.040$ であることが好ましく、 $B1 = 0.030$ であることがより好ましい。

重合温度が $353.16\text{K}$  ( $80^\circ\text{C}$ ) 以上 $393.16\text{K}$  ( $120^\circ\text{C}$ ) 未満の場合は、次式、

$$5 \quad C_{\max} = B2 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10 \{11.88 + 1.23 \times \log P_b + 5.23 \times \log(1/T)\}$$

において、 $B2 = 0.050$ であることが必要であるが、 $B2 = 0.040$ であることが好ましく、 $B2 = 0.030$ であることがより好ましい。

重合温度が $393.16\text{K}$  ( $120^\circ\text{C}$ ) 以上の場合は、次式、

$$10 \quad C_{\max} = B3 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10 \{19.02 + 1.61 \times \log P_b + 8.02 \times \log(1/T)\}$$

において、 $B3 = 0.050$ であることが必要であるが、 $B3 = 0.040$ であることが好ましく、 $B3 = 0.030$ であることがより好ましい。

また本共重合体の製造方法においては、例えばヨウ素価 (IV) の共重合体  
15 を製造するにあたり、上記式を満たすように反応条件 $T$ 、 $C$ 、 $P_b$ を制御しながら共重合を行うことも態様の1つである。

本発明では前記第二の共重合体の製造方法と同様に、上記のようにして得られた共重合体を含む溶液から、触媒残渣を除去することなく未反応単量体および炭化水素溶媒を除去することによりエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリ  
20 エン共重合体を製造する。

このようにして得られたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、残存未反応非共役ポリエン含有量が少なく、また遷移金属含有量が少ない。

本発明の第1から第4のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法によれば、特定の条件で共重合を行い、かつ触媒残渣を除去しないで未反応単量体および炭化水素溶媒を除去するため、簡便な工程で、生成重合体に残存する非共役ポリエン濃度が少なく、かつ得られたポリマーの着色などの問題が少ない共重合体を得ることができる。得られる共重合体中の残存未反応非共役ポリエン量は例えば500 ppm以下であることが好ましい。残存未反応非共役ポリエン量は規定量のポリマーを溶媒に再溶解し、ガスクロ内標法で定量した。

また本発明の方法で得られた共重合体の遷移金属含量は、好ましくは20 ppm以下、より好ましくは15 ppm以下である。このような範囲にあれば特に加熱時の着色も少ない。

本発明の第5の共重合体の製造方法は、

エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとを、炭化水素溶媒中で式(1)を満たす条件で共重合し、

重合後の重合液から触媒残渣を除去する工程を含まないことを特徴とする共重合体の製造方法である。

$$[\text{重合液中のエチレン濃度 (wt\%)} \times \text{ポリマー中の非共役ポリエン濃度 (wt\%)} \div \text{重合液中の非共役ポリエン濃度 (wt\%)}] \geq 20 \quad \dots (1)$$

なお、重合液中エチレン濃度は、物質収支またはポリマーを無視した気液平衡推算式により求める。気液平衡推算式には種々あるが、ここではSRK(Soave-Redlich-Kwong)式を用いた。

ポリマー中の非共役ポリエン含量はIRまたはNMRにより求める。重合液中の非共役ポリエン濃度は物質収支により求める。バッチ式重合における濃度

は、初期及び最終濃度を物質収支および／または気液平衡推算式（ここでは SRK 式）により求めて、その平均値とする。

本発明の第 5 の共重合体の製造方法においては、遷移金属化合物を用いて共重合させ、かつ且つ重合後の重合液から触媒残渣を除去することなしに、未反  
5 応単量体および炭化水素溶媒を除去することが好ましい。

触媒残渣の除去とは、前記第 1 から第 4 のいずれかの共重合体の製造方法と同様の意味であり、特に第 5 の共重合体の製造方法では、触媒残渣の除去する工程を含まない例として、重合後の重合液が重合液に対し体積比 1 / 20 以上の水、アルコールまたはケトンとの接触なしに製造することが挙げられる。

10 以上述べてきたような、本発明の第 5 のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法においては、簡便な工程で、生成重合体に残存する非共役ポリエン濃度が少なく、かつ得られたポリマーの着色などの問題が少ない共重合体を得ることができる。得られる共重合体中の残存未反応非共役ポリエン量は例えば 500 ppm 以下であることが好ましい。また本発明の方法  
15 で得られた共重合体の遷移金属含量は、好ましくは 20 ppm 以下、より好ましくは 15 ppm 以下である。このような範囲にあれば特に加熱時の着色も少ない。

本発明の第 1 から第 5 の共重合体の製造方法で用いられる遷移金属化合物触媒は、周期律表第 4 族から 11 族の遷移金属化合物からなる触媒であることが  
20 好ましい。特に (Ti, Zr, Hf, V) の化合物が好ましい。また本発明で用いられる遷移金属化合物触媒とは、遷移金属化合物を含んでいる重合触媒のことをいい、さらに後述するような助触媒として作用する他の成分を含んでいてもよい。

また、遷移金属化合物触媒は、重合温度 80℃下、反応器内部が気相と液相

- からなる反応装置を用い、気相部のエチレンとプロピレンとの分圧の合計が0.6 MPa以上、かつ液相部の非共役ポリエン濃度が15 mmol/L以下の条件でエチレンとプロピレンと非共役ポリエンとを共重合した際に、エチレン含量70 mol%、ヨウ素価15以上のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体を与える触媒であることが好ましい。

遷移金属化合物触媒がこの性能を示すかどうかは以下のようにして確認する。

- すなわち、重合温度80℃下、反応器内部が気相部と液相部を有する反応装置中で、当該遷移金属化合物触媒を用い、気相部のエチレンとプロピレンとのモル比が共重合体中のエチレンとプロピレンと非共役ポリエンとの合計を100モル%としたときのエチレン含量が70モル%となるような共重合体を製造する比率とした上で、気相部のエチレンとプロピレンとの分圧の合計が0.6 MPa、かつ液相部の非共役ポリエン濃度が15 mmol/Lの条件で共重合を行う。このときエチレン含量は70モル%プラスマイナス2モル%の範囲であれば良い。この範囲であれば、同一のヨウ素価（IV）を得るのに必要な非共役ポリエン濃度は同じと考えられるからである。気相部のエチレンとプロピレンとのモル比が不明の場合はまず、エチレン/プロピレン=50/50（モル比）となる条件で上記共重合を行い、生成共重合体のエチレン含量を調べ、70モル%プラスマイナス2モル%の範囲になれば、エチレン/プロピレンのモル比を変更して共重合を行い、目的の共重合体を得られる条件を探し出す。なおエチレン含量はNMRにより求める。

このようにして得られたエチレン含量が70モル%のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体を得る。次いでこのヨウ素価を測定し、15以上であるかどうかを確認する。

実際は合計の分圧は0.6 MPa以上でもよい。また非共役ポリエン濃度は

- 1 5 mm o l / L 以下であればよい。なお遷移金属化合物触媒が、遷移金属化合物と共触媒などを含むときは、当該遷移金属化合物触媒とは、同じ構成成分を有し、構成成分の比率が同じである触媒のことである。ただし上記確認のための重合における触媒濃度は、適宜決めることができる。また非共役ポリエン
- 5 が 0. 1 % 以上消費して得られた共重合体を分析することが通常である。

上記性能を有する遷移金属化合物触媒を、本発明の第 1 ～第 5 の共重合体の製造方法に用いるに際しては、遷移金属を反応容積 1 リットル当り、通常  $10^{-12} \sim 10^{-2}$  モル、好ましくは  $10^{-10} \sim 10^{-3}$  モルになるような量で用いられる。

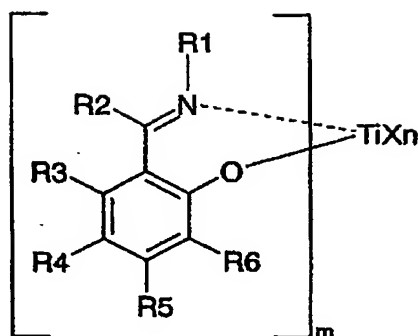
#### 好ましい遷移金属化合物触媒

- 10 本発明に係わる、好ましい特性を有するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造法に使用可能な遷移金属化合物触媒の構成としては、特に制限されるものではないが、

- (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物からなることが好ましく、さらに (B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、(B-3)
- 15 遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含むことが好ましい態様の 1 つである。

#### (A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物触媒を構成する (A) 遷移金属化合物は、下記一般式 (I) で表される化合物が挙げられる。



... (I)

(なお、ここでN……Tiは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していなくてもよい。)

式中、 $m$ は、1～4の整数を示し、 $R_1 \sim R_5$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 $R_6$ は、フェニル基に結合した炭素が1級、2級、または3級炭素である脂肪族炭化水素基、フェニル基に結合した炭素が1級、2級、または3級炭素である脂環族炭化水素基および芳香族基から選ばれ、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

$R_1 \sim R_5$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。ただし、 $R_1$ はフッ素原子含有炭化水素基を含まない。

また、 $m$ が2以上の場合には $R_1 \sim R_5$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよい。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。



炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基などの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；

- 5 ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などの炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルケニル基；

エチニル基、プロパルギル基など炭素原子数が2～30、好ましくは2～20の直鎖状または分岐状のアルキニル基；

シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、

- 10 アダマンチル基などの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；

シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基などの炭素数5～30の環状不飽和炭化水素基；

フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、

- 15 アントラセニル基などの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；

トリル基、*iso*-プロピルフェニル基、*t*-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジ-*t*-ブチルフェニル基などのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、たとえば、

- 20 トリフルオロメチル基、ペンタフルオロフェニル基、クロロフェニル基などの炭素原子数1～30、好ましくは1～20のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、たとえば、ベンジル基、クミル基などのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

さらにまた、上記炭化水素基は、ヘテロ環式化合物残基；

アルコシキ基、アリーロキシ基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ヒドロキシ基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などの酸素含有基；

- 5 アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となったものなどの窒素含有基；  
ボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基などのホウ素含有基；

- メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、アルキルチオ基、アリー  
10 ルチオ基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチ  
アン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシ  
ル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、ス  
ルフェニル基などのイオウ含有基；

- ホスフィド基、ホスホリル基、チオホスホリル基、ホスファート基などのリン含  
15 有基；

ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を有していてもよい。

- これらのうち、特に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、  
*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-  
ヘキシル基などの炭素原子数1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分  
20 岐状のアルキル基；

フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、フェナントリル基、  
アントラセニル基などの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール  
基；

これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数1～30、好ましくは1～20のアルキル基またはアルコキシ基、炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基またはアリーロキシ基などの置換基が1～5個置換した置換アリール基などが好ましい。

- 5 酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基としては、上記例示したものと同様のものが挙げられる。

ヘテロ環式化合物残基としては、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物、フラン、ピランなどの含酸素化合物、チオフェンなどの含硫黄化合物などの残基、およびこれらのヘテロ環式化合物

- 10 残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基、アルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

ケイ素含有基としては、シリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基など、具体的には、メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジメチル-*tert*-ブチルシリル基、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリル基などが挙げられる。

- 15 20 これらの中では、メチルシリル基、ジメチルシリル基、トリメチルシリル基、エチルシリル基、ジエチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリフェニルシリル基などが好ましい。特にトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基が好ましい。

炭化水素置換シロキシ基として具体的には、トリメチルシロキシ基などが挙げられる。

ゲルマニウム含有基およびスズ含有基としては、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムおよびスズに置換したものが挙げられる。

次に上記で説明したR 1～R 5の例について、より具体的に説明する。

アルコキシ基として具体的には、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、  
5 イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、t-ブトキシ基などが挙げられる。

アルキルチオ基として具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。

アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ  
10 基、2,4,6-トリメチルフェノキシ基などが挙げられる。

アリールチオ基として具体的には、フェニルチオ基、メチルフェニルチオ基、ナフチルチオ基等が挙げられる。

アシル基として具体的には、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、p-クロロベンゾイル基、p-メトキシベンゾイル基などが挙げられる。

15 エステル基として具体的には、アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、メトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、p-クロロフェノキシカルボニル基などが挙げられる。

チオエステル基として具体的には、アセチルチオ基、ベンゾイルチオ基、メチルチオカルボニル基、フェニルチオカルボニル基などが挙げられる。

20 アミド基として具体的には、アセトアミド基、N-メチルアセトアミド基、N-メチルベンズアミド基などが挙げられる。

イミド基として具体的には、アセトイミド基、ベンズイミド基などが挙げられる。 アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

イミノ基として具体的には、メチルイミノ基、エチルイミノ基、プロピルイミノ基、ブチルイミノ基、フェニルイミノ基などが挙げられる。

スルホンエステル基として具体的には、スルホン酸メチル基、スルホン酸エチル基、スルホン酸フェニル基などが挙げられる。

- 5      スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド基、N-メチルスルホンアミド基、N-メチル-p-トルエンスルホンアミド基などが挙げられる。

R1~R5は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

- 10      R6は、フェニル基に結合した炭素が1級、2級、または3級炭素である脂肪族炭化水素基、フェニル基に結合した炭素が1級、2級、または3級炭素である脂環族炭化水素基および芳香族基から選ばれる。

- R6として好ましい脂肪族炭化水素基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1~30、好ましくは1~20の直鎖状または分岐状(2級)のアルキル基；
- 15

- 脂環族炭化水素基としてはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-メチルシクロヘキシル、3-メチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、4-tert-ブチルシクロヘキシル、2,6-ジメチルシクロヘキシル、2,2,6,6-テトラメチルシクロヘキシル、3,3,5,5-テトラメチルシクロヘキシル、3,5-ジ-tert-ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロドデシルなどの炭素原子数が3~30、好ましくは3~20の環状飽和炭化水素基；
- 20

芳香族基としてはフェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、トリフェニル、フルオレニル、アントラニル、フェナントリルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基；および、

これらの基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基または

- 5 炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられる。

本発明では、R 6としては特に、メチル、エチル、イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、ネオペンチルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状（2級）のアルキル基、

- 10 シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、2-メチルシクロヘキシル、2,6-ジメチルシクロヘキシル、3,5-ジメチルシクロヘキシル、4-tert-ブチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロドデシルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基から選ばれる基であることが好ましく、
- 15 あるいはフェニル、ベンジル、ナフチル、アントラニルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基であることも好ましい。

また、mが2以上の場合には、R 1～R 6で示される基のうち2個の基が連結されていてもよい。さらに、mが2以上の場合にはR 1同士、R 2同士、R 3同士、

- 20 R 4同士、R 5同士、R 6同士は、互いに同一でも異なってもよい。

nは、チタン原子の価数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有

基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示す。なお、 $n$ が2以上の場合には、互いに同一であっても、異なっているてもよい。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

- 5 炭化水素基としては、前記R 1～R 5で例示したものと同様のものが挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、アイコシル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの炭素原子数が3～30のシクロアルキル基；
- 10 ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基などのアルケニル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリールアルキル基；フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、フェナントリル基などのアリール基などが挙げられるが、
- 15 これらに限定されるものではない。

また、これらの炭化水素基には、ハロゲン化炭化水素、具体的には炭素原子数1～20の炭化水素基の少なくとも一つの水素がハロゲンに置換した基も含まれる。

これらのうち、炭素原子数が1～20のものが好ましい。

- 20 ヘテロ環式化合物残基としては、前記R 1～R 5で例示したものと同様のものが挙げられる。

酸素含有基としては、前記R 1～R 5で例示したものと同様のものが挙げられ、

具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基；

フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、ナフトキシ基などのアリーロキシ基；フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基などのアリー

- 5 ルアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

イオウ含有基としては、前記R 1～R 5で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、メチルスルフォネート基、トリフルオロメタンスルフォネート基、フェニルスルフォネート基、ベンジルスルフォネート基、p-トルエン

- 10 スルフォネート基、トリメチルベンゼンスルフォネート基、トリイソブチルベンゼンスルフォネート基、p-クロルベンゼンスルフォネート基、ペンタフルオロベンゼンスルフォネート基などのスルフォネート基；メチルスルフィネート基、フェニルスルフィネート基、ベンジルスルフィネート基、p-トルエンスル  
15 フィネート基、トリメチルベンゼンスルフィネート基、ペンタフルオロベンゼンスルフィネート基などのスルフィネート基；

アルキルチオ基；アリールチオ基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

窒素含有基として具体的には、前記R 1～R 5で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、アミノ基；メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジ

- 20 エチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基などのアルキルアミノ基；フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジナフチルアミノ基、メチルフェニルアミノ基などのアリー  
ルアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられるが、これらに  
限定されるものではない。



ホウ素含有基として具体的には、 $BR_4$ （Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられる。

リン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン基、トリブチルホスフィン基、トリシクロヘキシルホスフィン基などのトリアルキルホスフィン基；

- 5 トリフェニルホスフィン基、トリトリルホスフィン基などのトリアリールホスフィン基；

メチルホスファイト基、エチルホスファイト基、フェニルホスファイト基などのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

- 10 ケイ素含有基として具体的には、前記R 1～R 6で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、フェニルシリル基、ジフェニルシリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリトリルシリル基、トリナフチルシリル基などの炭化水素置換シリル基；

- 15 トリメチルシリルエーテル基などの炭化水素置換シリルエーテル基；  
トリメチルシリルメチル基などのケイ素置換アルキル基；

トリメチルシリルフェニル基などのケイ素置換アリール基などが挙げられる。

ゲルマニウム含有基として具体的には、前記R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>で例示したものと同様のものが挙げられ、具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに  
20 置換した基が挙げられる。

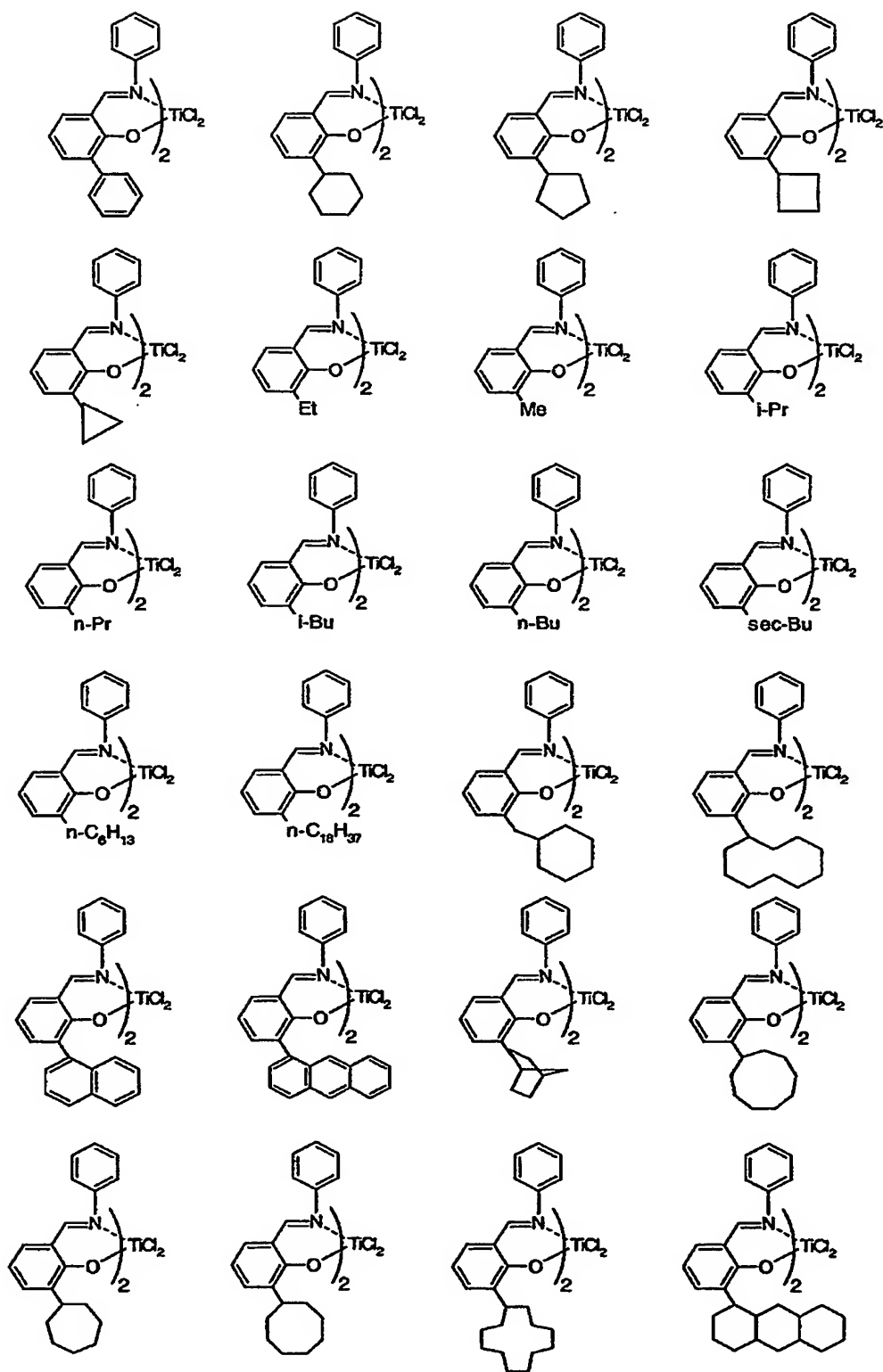
スズ含有基として具体的には、前記R 1～R 5で例示したものと同様のものが挙げられ、より具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

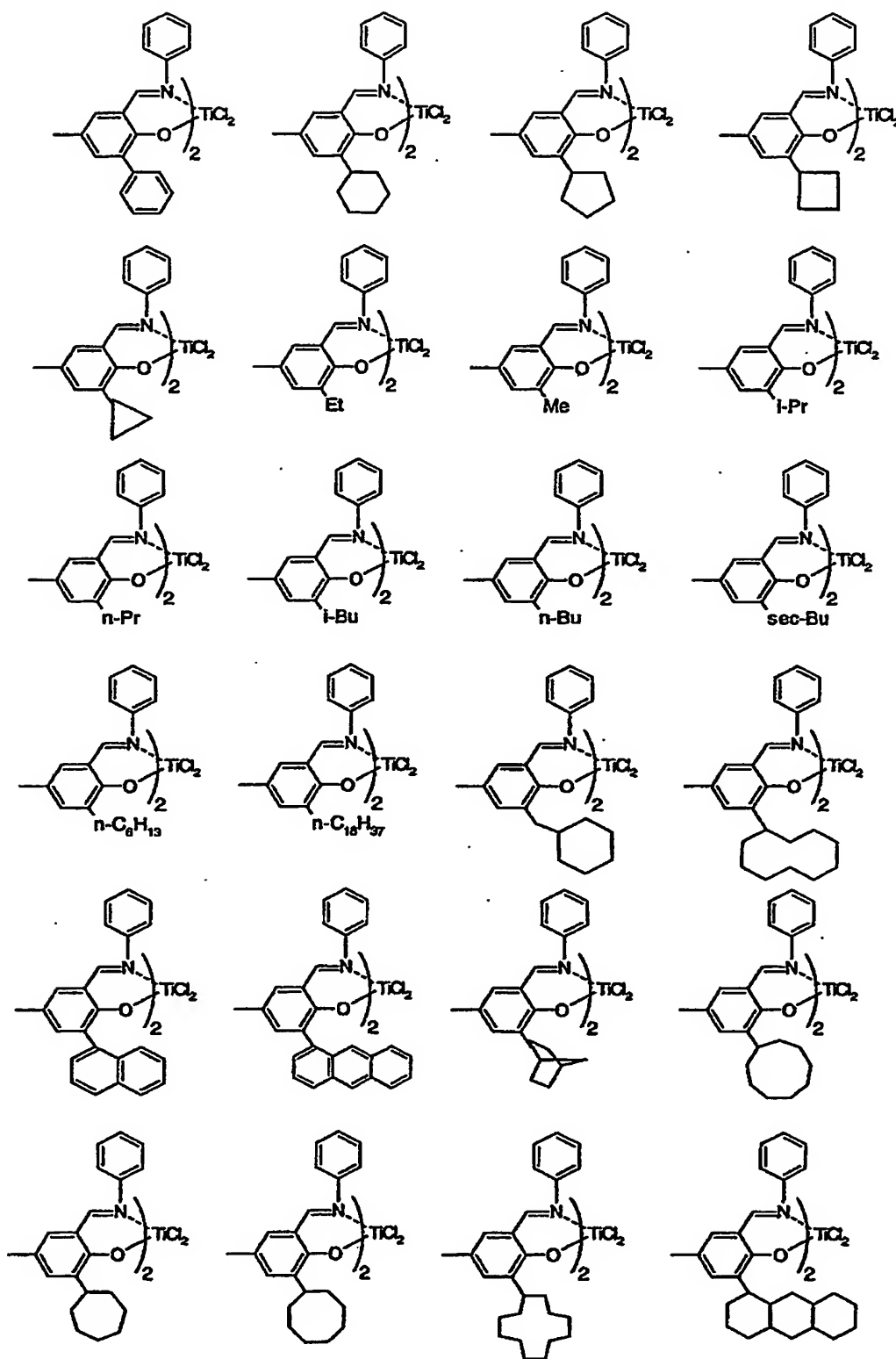
ハロゲン含有基として具体的には、 $\text{PF}_6$ 、 $\text{BF}_4$ などのフッ素含有基、 $\text{ClO}_4$ 、 $\text{SbCl}_6$ などの塩素含有基、 $\text{IO}_4$ などのヨウ素含有基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

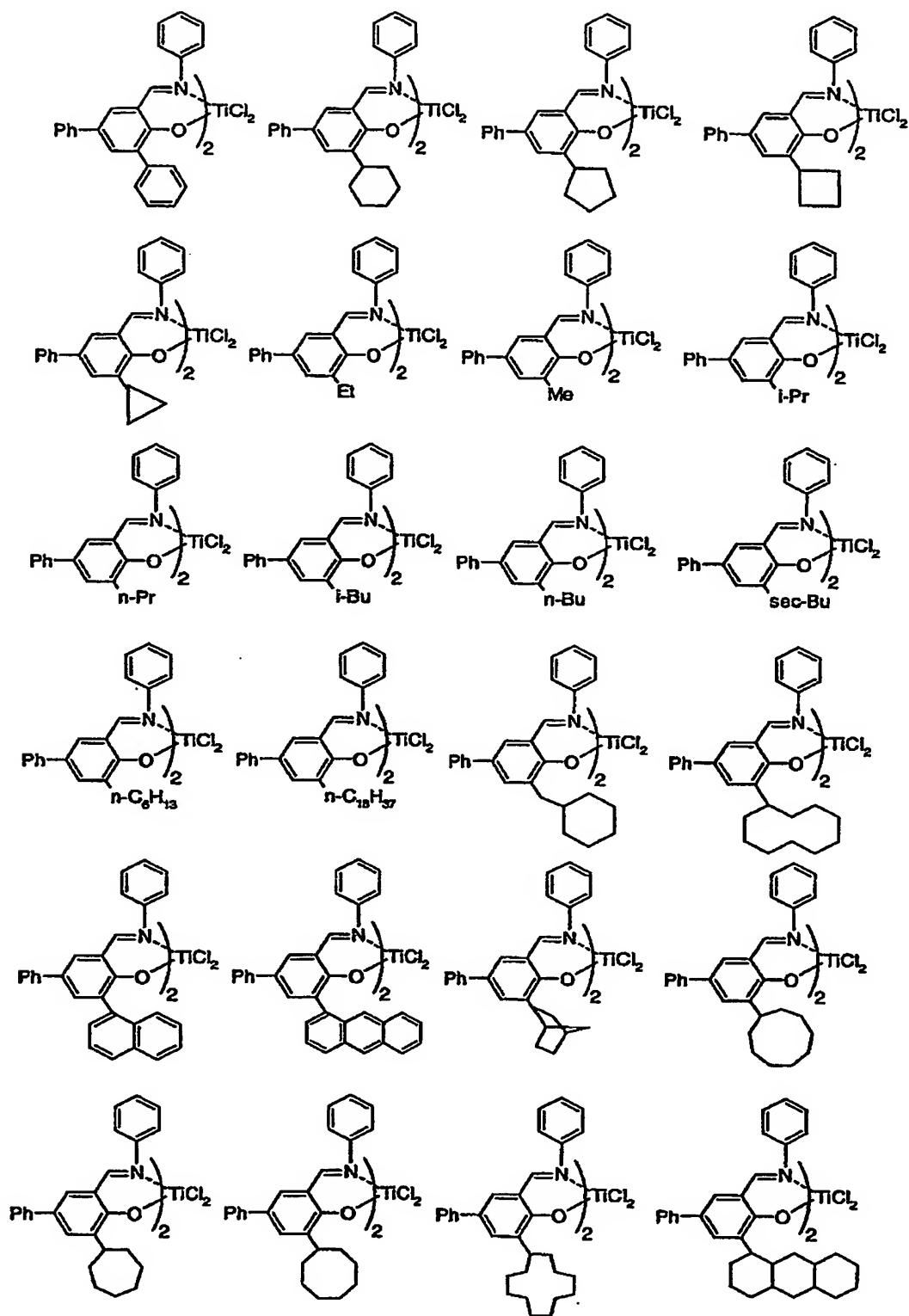
- 5 アルミニウム含有基として具体的には、 $\text{AlR}_4$ （Rは水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

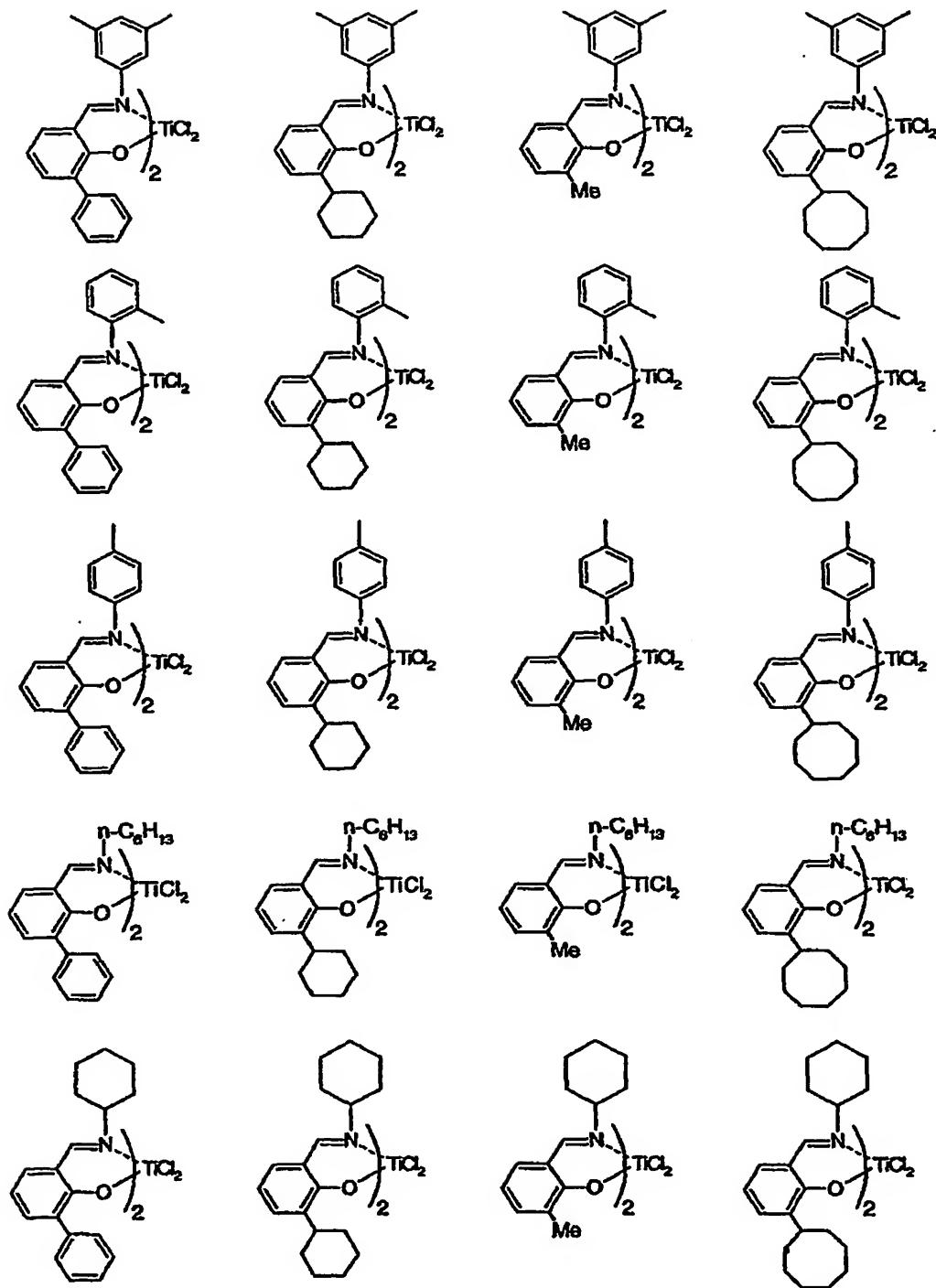
なお、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

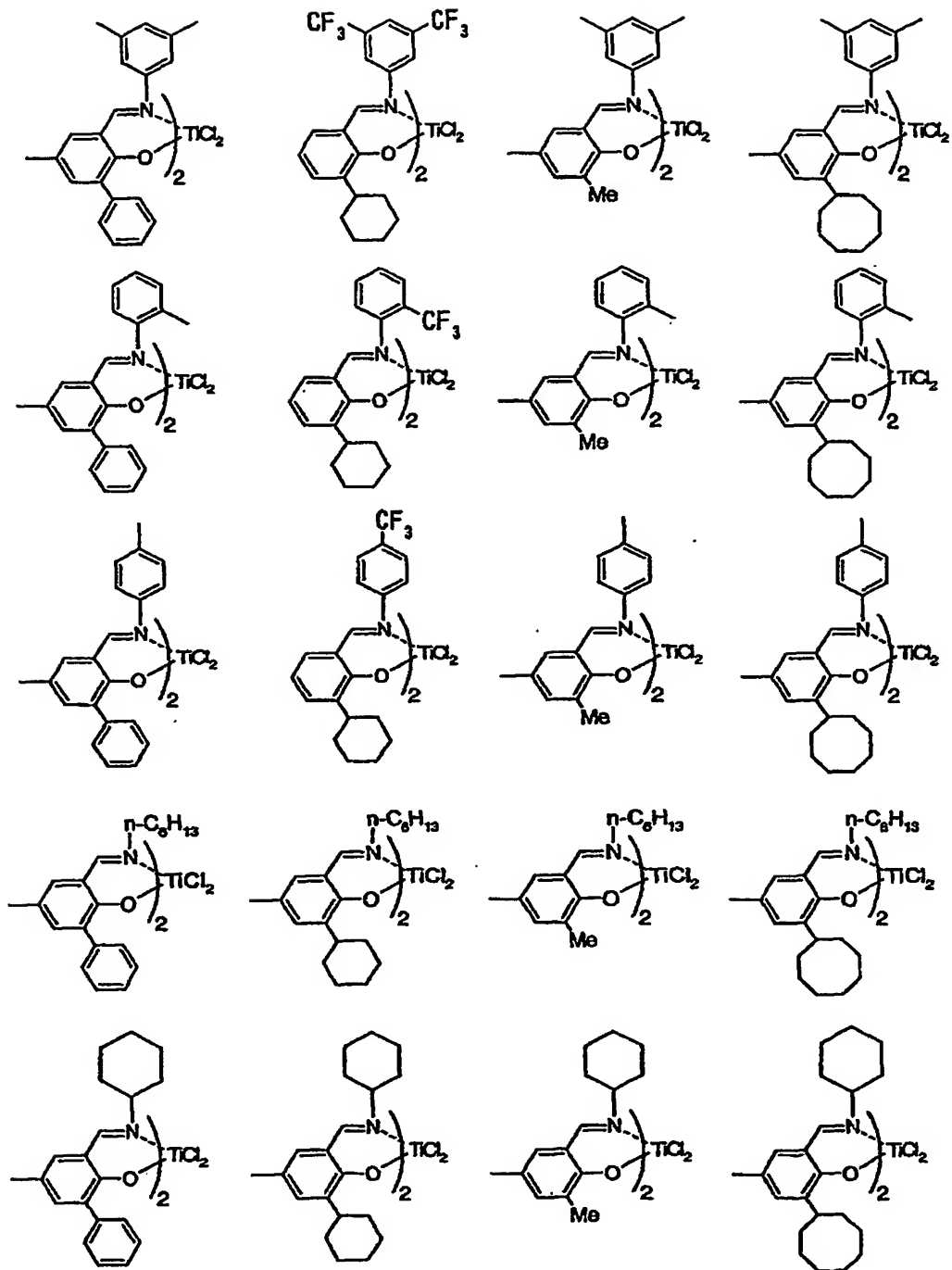
- 10 以下に、(A) 上記一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

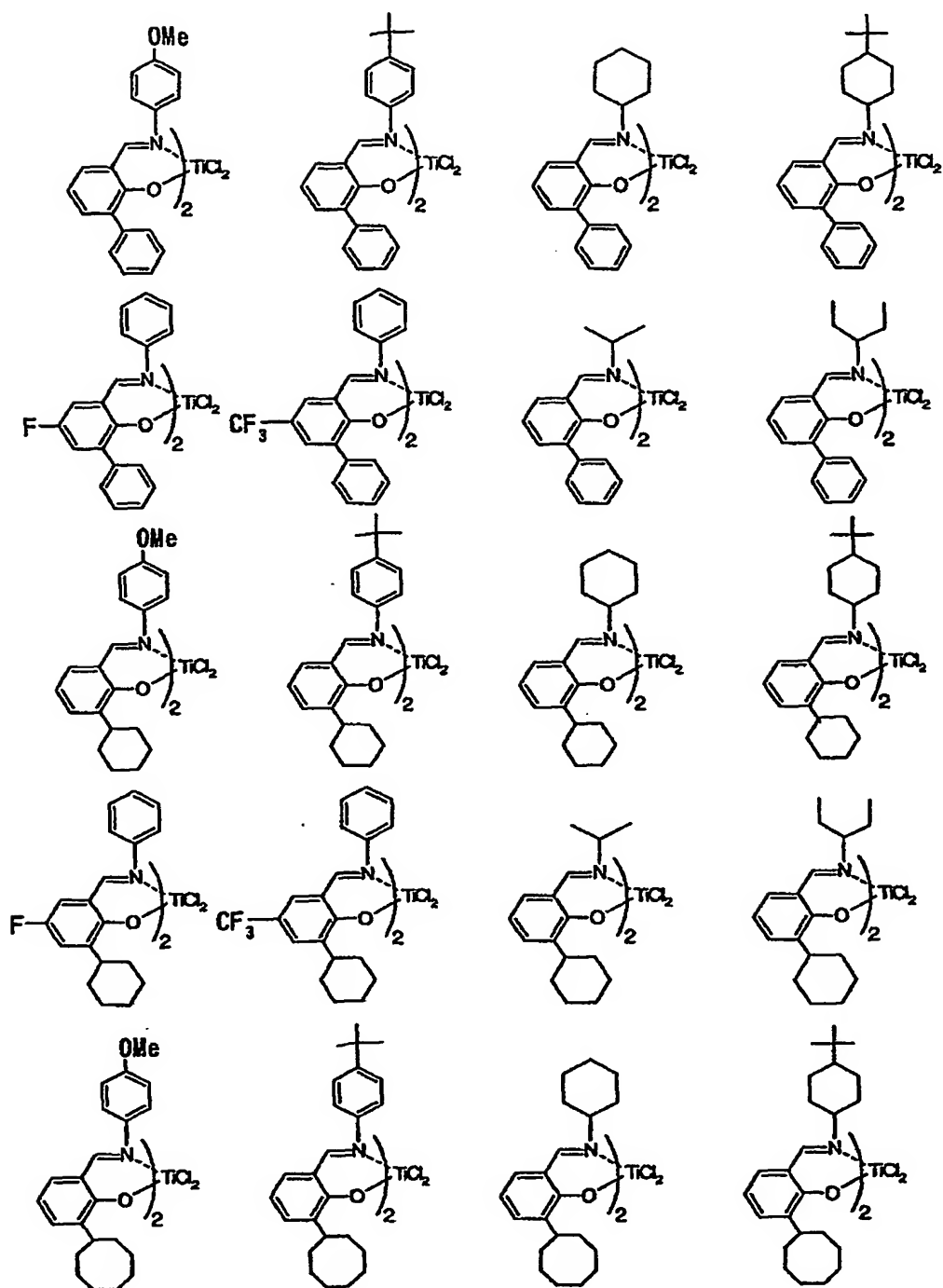




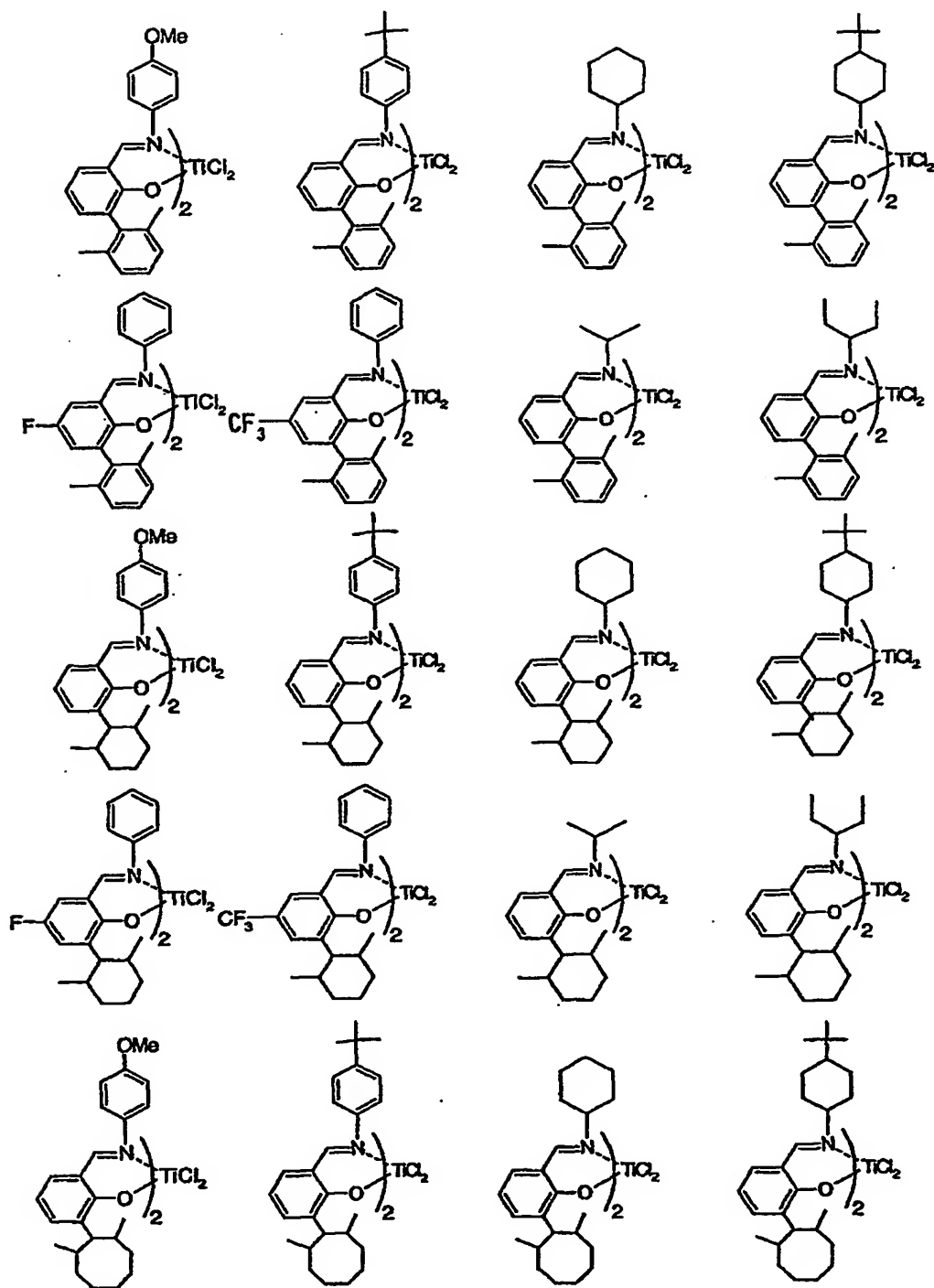


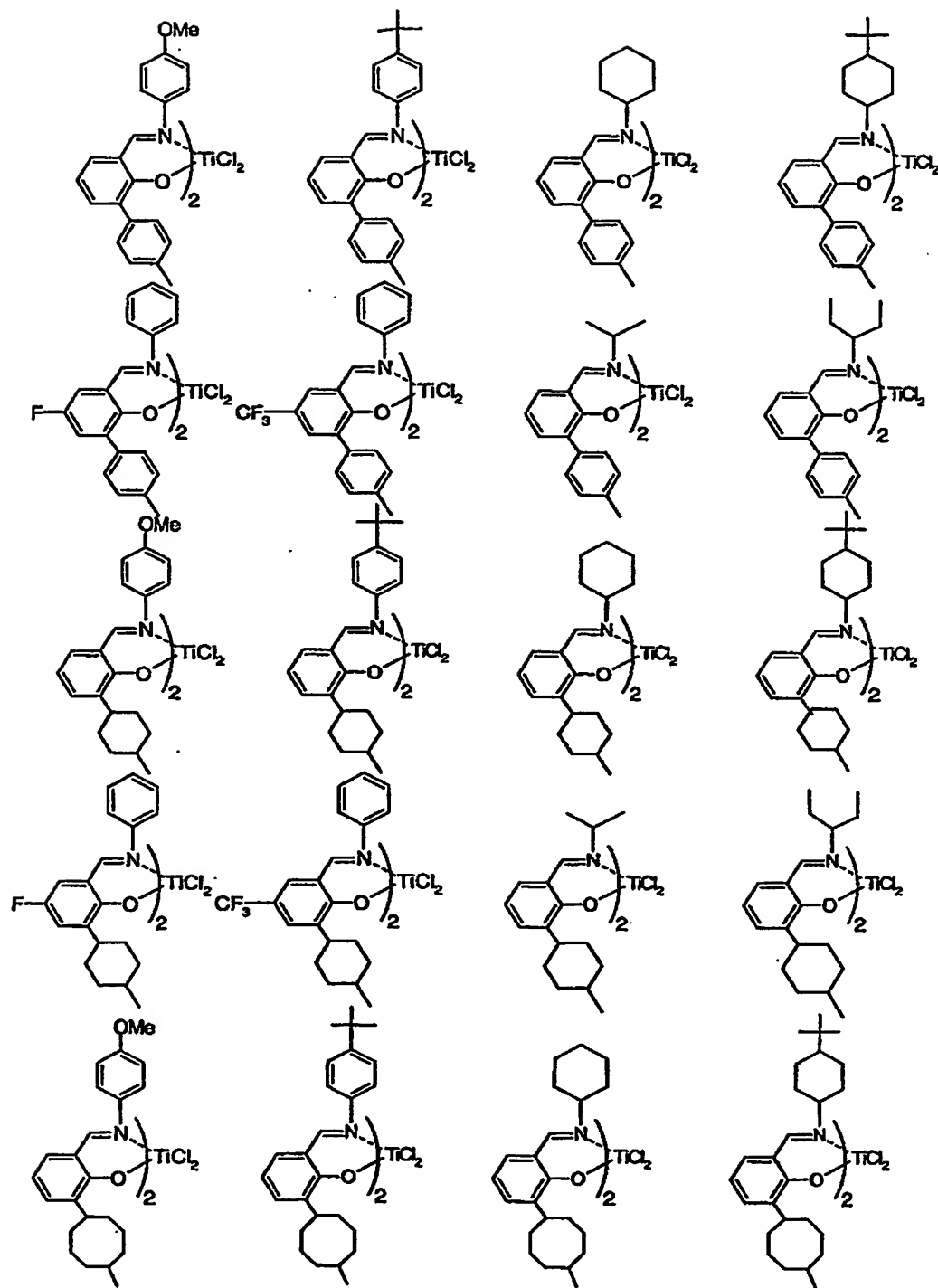


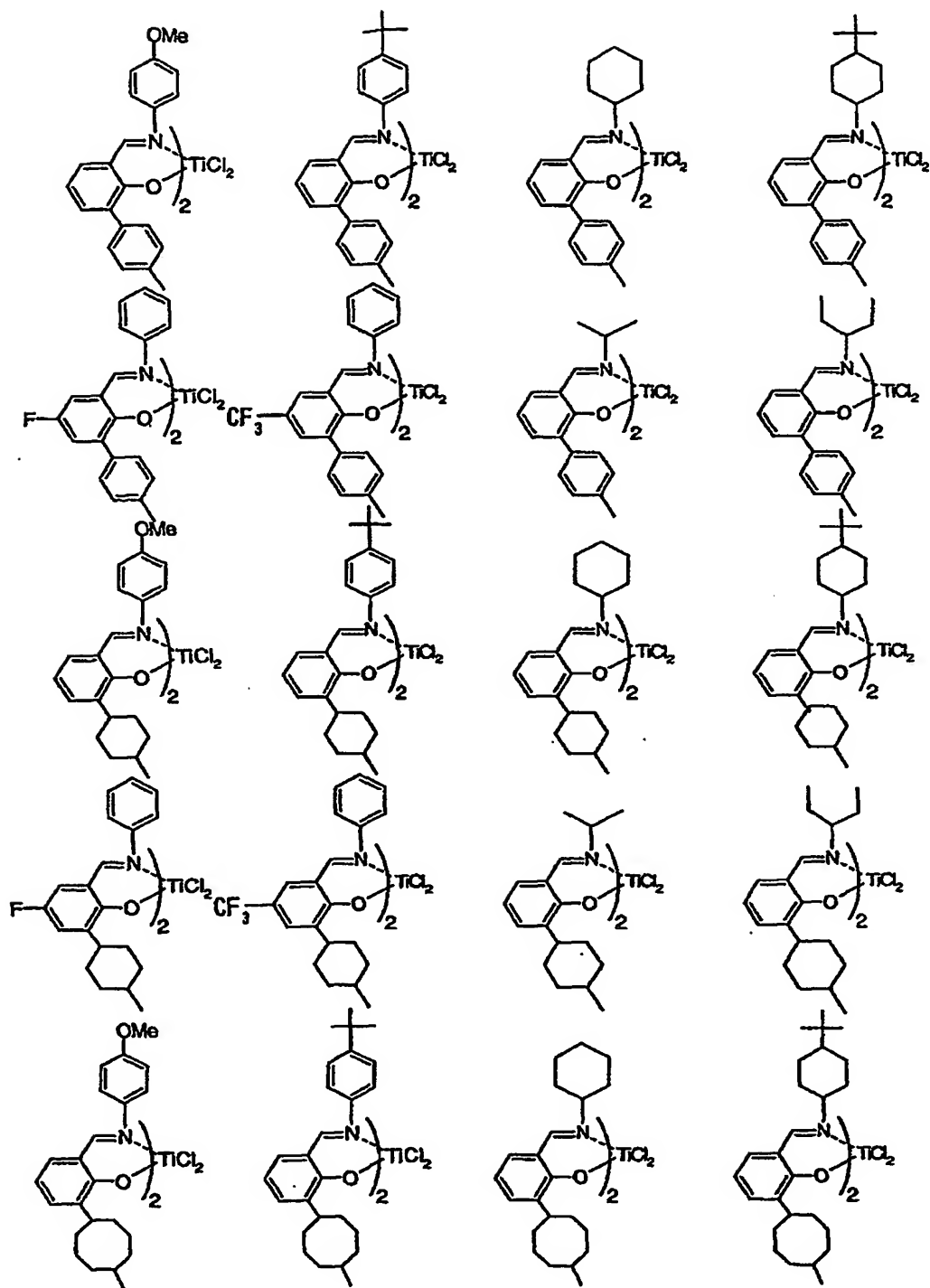


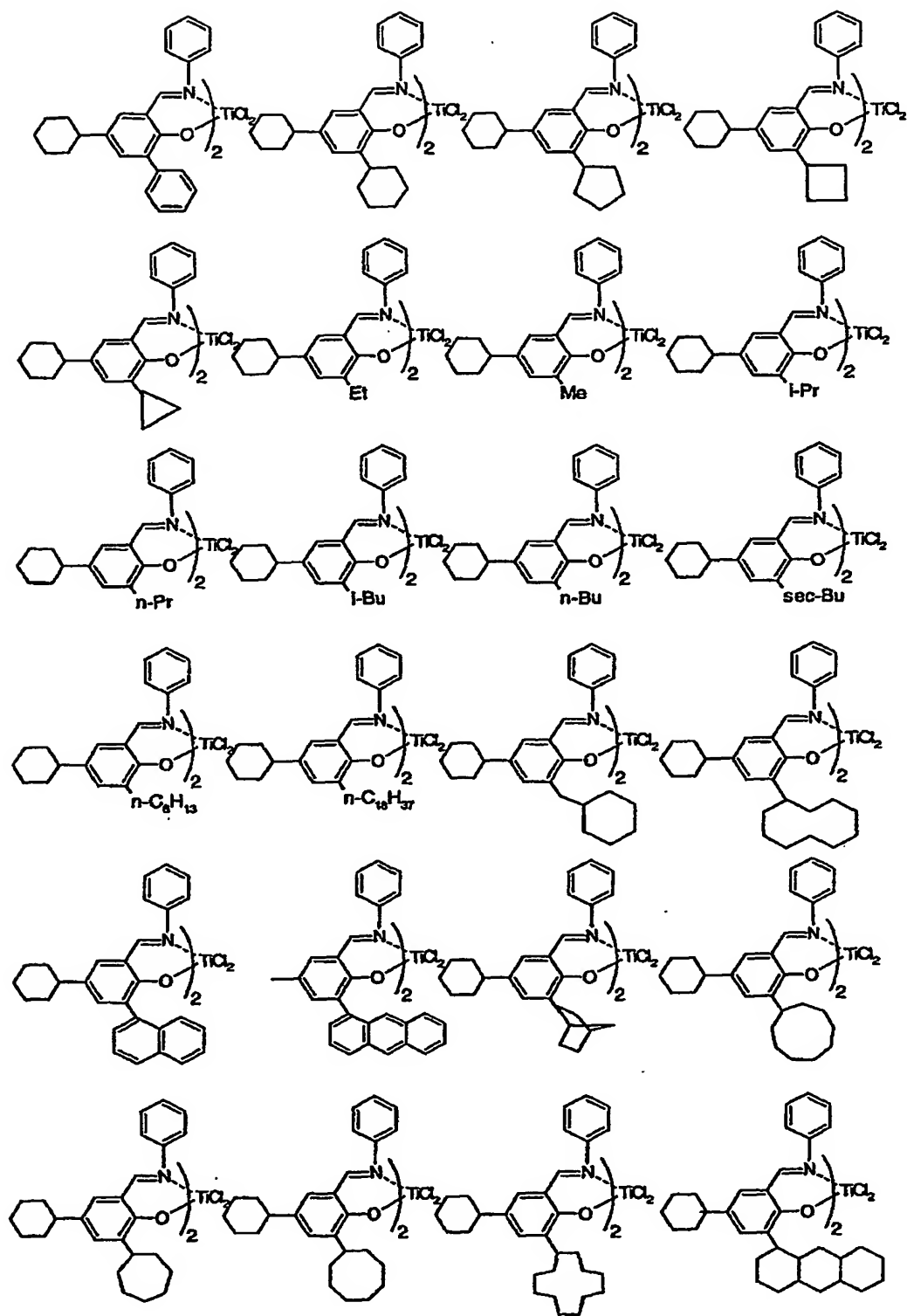












なお、上記例示中、Meはメチル基を、Etはエチル基を、n-Prはノルマルプロピル基を、i-Prはイソプロピル基を、n-Buはノルマルブチル基を、i-Buはイソブチル基を、sec-Buはセカンダリーブチル基を、Phはフェニル基を示す。

- 5      このような遷移金属化合物（A）の製造方法は、特に限定されることなく、たとえば以下のようにして製造することができる。

- まず、遷移金属（A）を構成する配位子は、サリチルアルデヒド類化合物を、式R<sup>1</sup>-NH<sub>2</sub>第1級アミン類化合物（R<sup>1</sup>は前記と同義である。）、例えばアルキルアミン類化合物と反応させることにより得られる。具体的には、両方の出発化合物を溶媒に溶解する。溶媒としては、このような反応に一般的なものを使用できるが、なかでもメタノール、エタノール等のアルコール溶媒、またはトルエン等の炭化水素溶媒が好ましい。次いで、室温から還流条件で、約1～48時間攪拌すると、対応する配位子が良好な収率で得られる。配位子化合物を合成する際、触媒として、蟻酸、酢酸、パラトルエンスルホン酸等の酸触媒を用いてもよい。また、脱水剤として、モレキュラーシーブス、無水硫酸マグネシウムまたは無水硫酸ナトリウムを用いたり、ディーンスタークにより脱水しながら行くと、反応進行に効果的である。
- 10
- 15

- 次に、こうして得られた配位子を遷移金属含有化合物と反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することができる。具体的には、合成した配位子を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてフェノキサイド塩を調製した後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等の金属化合物と低温で混合し、-78℃から室温、もしくは還流条件下で、約1～48時間攪拌する。溶媒としては、このような反応に一般的なものを使用できるが、なかでもエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等の極性溶媒、トルエン等の炭化水素溶媒など
- 20

が好ましく使用される。また、フェノキサイド塩を調製する際に使用する塩基としては、*n*-ブチルリチウム等のリチウム塩、水素化ナトリウム等のナトリウム塩等の金属塩や、トリエチルアミン、ピリジン等を例示することができるが、この限りではない。

- 5      また、化合物の性質によっては、フェノキサイド塩調製を経由せず、配位子と金属化合物とを直接反応させることで、対応する遷移金属化合物を合成することもできる。さらに、合成した遷移金属化合物中の金属Mを、常法により別の遷移金属と交換することも可能である。また、例えばR<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>の一つ以上が水素である場合には、合成の任意の段階において、水素以外の置換基を導入
- 10    することができる。

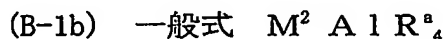
また、遷移金属化合物を単離せず、配位子と金属化合物との反応溶液をそのまま重合に用いることもできる。

#### (B-1)有機金属化合物

- 本発明で用いられる(B-1) 有機金属化合物として、具体的には下記のような
- 15    周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。



- (式中、R<sup>a</sup> およびR<sup>b</sup> は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、  
mは0<m≤3、nは0≤n<3、pは0≤p<3、qは0≤q<3の数であ  
20    り、かつm+n+p+q=3である。) で表される有機アルミニウム化合物。



(式中、M<sup>2</sup> はLi、NaまたはKを示し、R<sup>a</sup> は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。) で表される周期表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

(B-1c) 一般式  $R^a R^b M^3$

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $M^3$ はMg、ZnまたはCdである。)で表される周期表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

- 5 前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式  $R^a_m Al(OR^b)_{3-m}$

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $m$ は1、 $5 \leq m \leq 3$ の数で

- 10 ある。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_m AlX_{3-m}$

(式中、 $R^a$ は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示し、 $m$ は $0 < m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

- 15 一般式  $R^a_m AlH_{3-m}$

(式中、 $R^a$ は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $m$ は $2 \leq m < 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_m Al(OR^b)_n X_q$

- 20 (式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $X$ はハロゲン原子を示し、 $m$ は $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + q = 3$ である。)で表される有機アルミニウム化合物。

(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的には、

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ n-アルキルアルミニウム；

- 5 トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ sec-ブチルアルミニウム、トリ tert-ブチルアルミニウム、トリ 2-メチルブチルアルミニウム、トリ 3-メチルブチルアルミニウム、トリ 2-メチルペンチルアルミニウム、トリ 3-メチルペンチルアルミニウム、トリ 4-メチルペンチルアルミニウム、トリ 2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ 2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；
- 10 トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；

- 15  $(i-C_4H_9)_xAl_1y(C_5H_{10})_z$  (式中、x、y、z は正の数であり、 $z \geq 2x$  である。) などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；

- イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；



- エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^a_{2.5}Al(OR^b)_{0.5}$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；
- ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス (2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド) などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；
- ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；
- エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；
- エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；
- エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；
- エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

また(B-1a)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

5 前記(B-1b)に属する化合物としては、

$LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。またその他にも、(B-1) 有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

10

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

15

(B-1) 有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。

上記のような(B-1) 有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

20

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

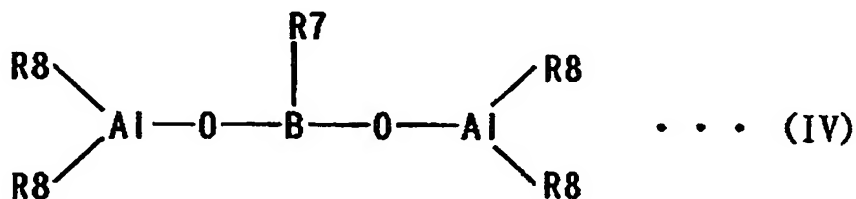
これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが特に好ましい。

上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

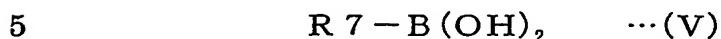
本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(IV)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。



式中、R7は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

R 8 は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が 1 ～ 10 の炭化水素基を示す。

前記一般式 (I V) で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式 (V) で表されるアルキルボロン酸と、



(式中、R 7 は前記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、 $-80^{\circ}\text{C}$  ～ 室温の温度で 1 分 ～ 24 時間反応させることにより製造できる。

前記一般式 (V) で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メ  
10 チルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、*n*-プロピルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、*n*-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス (トリフルオロメチル) フェニルボロン酸などが挙げられる。

15 これらの中では、メチルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは 1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記 (B-1a) に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと  
20 同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは 1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

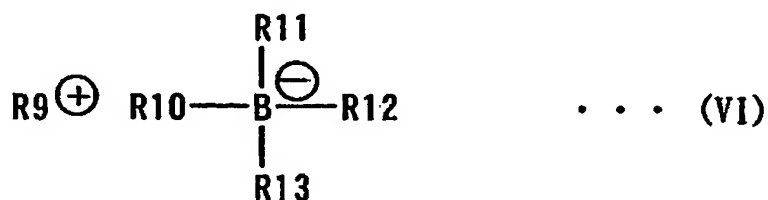
上記のような (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

(B-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる遷移金属化合物 (A) と反応してイオン対を形成する化合物 (B-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。) としては、特開平 1-501950 号公報、特開平 1-502036 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開平 3-207704 号公報、USP-5321106 号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを  
10 挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げる  
ことができる。

具体的には、ルイス酸としては、 $BR_3$  (R は、フッ素、メチル基、トリフル  
オロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。  
) で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニル  
15 ボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3,5-ジフルオロフェ  
ニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタ  
フルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル)  
ボロン、トリス (3,5-ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。

イオン性化合物としては、たとえば下記一般式 (VI) で表される化合物が挙  
20 げられる。



式中、 $R9^+$ としては、 $H^+$ 、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

- $R10 \sim R13$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

- 10 前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；

- $N,N$ -ジメチルアニリニウムカチオン、 $N,N$ -ジエチルアニリニウムカチオン、  
15  $N,N$ -2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの  $N,N$ -ジアルキルアニリニウムカチオン；

ジ（イソプロピル）アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

- 前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが  
20 挙げられる。

R<sup>9+</sup>としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、N,N-ジメチルアニリニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアル  
5 キルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

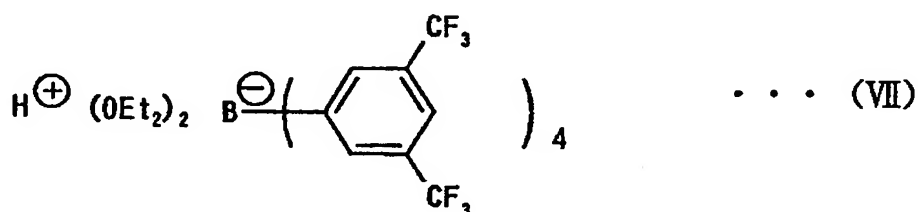
トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、  
10 トリメチルアンモニウムテトラ（p-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（o-トリル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（o, p-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（m, m-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（p-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（n-ブチル）アンモニウムテトラ（o-トリル）  
15 ホウ素などが挙げられる。

N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、たとえばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。  
20

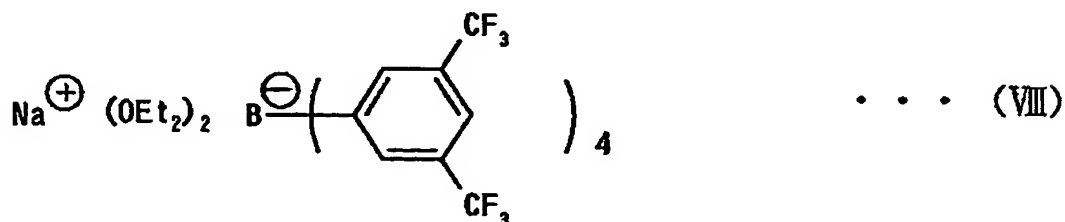
ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、たとえばジ（1-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。



さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式（VII）または（VIII）で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。



（式中、E t はエチル基を示す。）



10

ボラン化合物として具体的には、たとえば

デカボラン； ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ（n-ブチル）アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；

15

トリ（n-ブチル）アンモニウムビス（ドデカハイドライドドデカボレート）

コバルト酸塩 (III)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (III) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

カルボラン化合物として具体的には、たとえば

- 5     4-カルバノナボラン、1,3-ジカルバノナボラン、6,9-ジカルバデカボラン、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン、2,7-ジカルバウンデカボラン、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、
- 10    ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムプロモ-1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 6-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 6-
- 15    カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 7-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 2,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ
- 20    (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレ

ート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4, 6-ジブromo-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩 ;

- トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1, 3-ジカルバノナボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7, 8-ジメチル-7, 8-ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリブromoオクタハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (IV) 、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

- ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リンタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンタングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等との有機塩が使用できるが、この限りではない。
- 15 上記のような (B-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

本発明に係る遷移金属化合物を触媒とする場合、助触媒成分としてのメチルアルミノキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物 (B-2) とを併用した遷移金属化合物触媒とすると、オレフィン化合物に対して非常に高い重合活性を示す。

20

溶媒に用いる炭化水素として具体的には、たとえばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの

芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいはこれらの混合物などを用いることができる。さらに重合に用いられるオレフィンも炭化水素溶媒として用いることができる。これらのなかでは、脂肪族炭化水素、芳

#### 5 芳香族炭化水素が好ましい。

また、本発明に係るエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合用触媒

- は、例えば上記好ましい遷移金属化合物である（A）、必要に応じて用いられる（B-1）有機金属化合物、（B-2）有機アルミニウムオキシ化合物、および（B-3）イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物（B）などとともに、必要に応じて後述するような担体（C）を用いることもできる。

#### （C）担体

本発明で用いられる（C）担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

- 15 このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

多孔質酸化物として、具体的には $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、  
20  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 $\text{SiO}_2$ および／または $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とするものが好ましい。なお、上記無機酸化物は、少量の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、

Li<sub>2</sub>Oなどの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支ない。

このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が10～300 μm、好ましくは20  
5 ～200 μmであって、比表面積が50～1000 m<sup>2</sup>/g、好ましくは100  
～700 m<sup>2</sup>/gの範囲にあり、細孔容積が0.3～3.0 cm<sup>3</sup>/gの範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて100～1000℃、好ましくは150～700℃で焼成して使用される。

無機塩化物としては、MgCl<sub>2</sub>、MgBr<sub>2</sub>、MnCl<sub>2</sub>、MnBr<sub>2</sub>等が用い  
10 られる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉砕した後用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、  
15 本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

20 また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、CdCl<sub>2</sub>型、CdI<sub>2</sub>型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシンゲル石、パイロフィライト、ウンモ群、モ

ンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディツカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径20 Å以上の細孔容積が0.1 cc/g以上のものが好ましく、  
 10 0.3~5 cc/gのものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径20~30000 Åの範囲について測定される。

半径20 Å以上の細孔容積が0.1 cc/gより小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

15 本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中のAl、Fe、Mgなどの陽イ  
 20 オンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、この

5 ように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti(OR)}_4$ 、 $\text{Zr(OR)}_4$ 、 $\text{PO(OR)}_3$ 、 $\text{B(OR)}_3$ などの金属アルコキシド(Rは炭化水素基など)、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが

10 挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si(OR)}_4$ 、 $\text{Al(OR)}_3$ 、 $\text{Ge(OR)}_4$ などの金属アルコキシド(Rは炭化水素基等)などを加水分解して得た重合物、 $\text{SiO}_2$ などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインター

15 カレーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

本発明で用いられる粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いて

20 もよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。



有機化合物としては、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が $2 \sim 14$ の $\alpha$ -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレン

5   を主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 成分（A）を単独で重合器に添加する方法。
- 10   (2) 成分（A）をおよび成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (3) 成分（A）を担体（C）に担持した触媒成分、成分（B）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (4) 成分（B）を担体（C）に担持した触媒成分、成分（A）を任意の順序で重合器に添加する方法。
- 15   (5) 成分（A）と成分（B）とを担体（C）に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

上記(2)～(5)の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触されていてもよい。

- 成分（B）が担持されている上記(4)(5)の各方法においては、必要に応じて
- 20   担持されていない成分（B）を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分（B）は、同一でも異なってもよい。

また、上記の成分（C）に成分（A）が担持された固体触媒成分、成分（C）

に成分（A）および成分（B）が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに触媒成分が担持されていてよい。

本発明に係るオレフィンの重合方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン重合体を得る。本発明にかかる上記好適な遷移金属化合物（I）を含む触媒は、前記第1から第5の共重合体の製造方法以外の条件での、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法にも使用することができる。

すなわち本発明における第6のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性化炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

上記のような遷移金属化合物触媒を用いて、前記第1～第6のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンの共重合体の製造方法を実施するに際して、成分（A）など、遷移金属化合物触媒を構成する遷移金属化合物は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-12}$ ～ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10}$ ～ $10^{-3}$ モルになるような量で用いられる。

成分（B-1）を用いる場合、

- 成分(B-1)は、成分(B-1)と、遷移金属化合物触媒を構成する遷移金属化合物成分中の全遷移金属原子(M)とのモル比、例えば成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比 $[(B-1)/M]$ が通常0.01~100000、好ましくは0.05~50000となるような量で用いられる。成分(B-2)を用いる場合、
- 5 成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と、遷移金属化合物触媒を構成する遷移金属化合物成分中の全遷移金属原子(M)とのモル比、例えば成分(A)中の全遷移金属(M)とのモル比 $[(B-2)/M]$ が、通常10~500000、好ましくは20~100000となるような量で用いられる。成分(B-3)を用いる場合、成分(B-3)は、成分(B-3)と、遷移金属化合物触媒を構成する遷移金属化合物成分中の全遷移金属原子(M)とのモル比、例えば成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比 $[(B-3)/M]$ が、通常1~10、好ましくは1~5となるような量で用いられる。
- 10

- また、このような遷移金属化合物(I)を含む遷移金属化合物触媒を用いたエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンの共重合温度は、前記した第1から第5の共重合体の製造方法でも述べたのと同様に、通常-50~+200℃、
- 15 好ましくは0~170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧0.1MPa~10MPa、好ましくは0.4MPa~5MPaである。更に詳しくは温度により適切な圧力がある。すなわち100℃以上においては2.7~5MPaが好ましい。これは圧が低すぎると触媒活性が充分でなくまた圧が高すぎると設備
- 20 費および設備運転のための電力費が高くなるためである。重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。

さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。さらに、使用する成分 (B) の量により調節することもできる。

本発明の第6のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴムの製

- 5 造方法の好ましい態様を以下に列挙しておく。下記 (i) から (v) のいずれか1つ以上を満たすことが好ましく、すべてを満たすことがもっとも好ましい。

(i)  $\alpha$ -オレフィンの炭素数が3～20である態様。

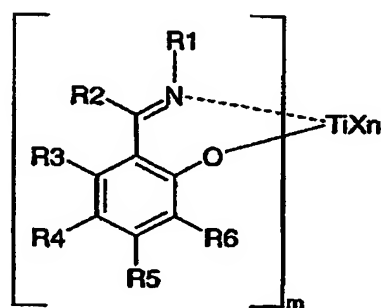
(i i) 非共役ポリエンがノルボルネン骨格を有する態様。

(i i i) エチレン含量が1～99 mol %である態様。

- 10 (i v) 非共役ポリエン含量が0.1～50 mol %である態様。

(v) 極限粘度 ( $[\eta]$ ) 0.02～10 dl/g である態様。

なお、下記一般式 (II) で表される遷移金属化合物からなることを特徴とするオレフィン重合用触媒は新規なオレフィン重合用触媒であり、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合以外にも使用することができる。



... (II)

15

[式中、mは、1～4の整数を示し、R1～R5は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、R6は、炭素数7以

上からなる環族炭化水素基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

- また、 $m$ が2以上の場合には $R_1 \sim R_6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく（但し、 $R_1$ 同士が結合されることはない）、 $n$ は、チタン
- 5 原子の価数を満たす数であり、 $X$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 $n$ が2以上の場合、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また $X$ で示される複数の基は
- 10 互いに結合して環を形成してもよい。]

本発明に係る第5のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエンの共重合方法により、良好な重合活性を示し、非共役ポリエン転化率の高いエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体を得ることができる。

#### 新規なエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体

- 15 本発明に係る新規なエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、エチレンと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンの共重合体であって、

- (i) ムーニー粘度 $ML(1+4)$   $100^\circ C$ が5~190の範囲にあるかまたはデカリン中、 $135^\circ C$ で測定される極限粘度 $[\eta]$ が $0.02-1.0 dl/g$ の範囲にあり、
- 20 (ii) エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンの合計を100mol%としたときに、エチレンが50~98.9mol%、炭素数3から20の $\alpha$ -オレフィンが1~49.9mol%、非共役ポリエンが0.1~49.9mol%の範囲にあり
- (iii)  $B$ 値が以下の式を満足することを特徴とするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・

非共役ポリエン共重合体である；

$$B \geq (1/a - 1) \times 0.26 + 1$$

ここで

$$B = (c + d) / (2 \times a \times (e + f))$$

5    a : エチレンモル分率

c : エチレン- $\alpha$ オレフィンダイアッドモル分率

d : エチレン-非共役ポリエンダイアッドモル分率

e :  $\alpha$ オレフィンモル分率

f : 非共役ポリエンモル分率

10    で表される。

ムーニー粘度ML (1 + 4) 100℃が5～190の範囲にあるか、または  
またはデカリン中、135℃で測定される極限粘度 $[\eta]$ が0.02～1.0  
1/gの範囲にあるか、のいずれかを満たすことが好ましい。

(ii) エチレンと $\alpha$ オレフィンと非共役ポリエンの合計を100mol%としたとき  
15    に、エチレン含量は50～98.9モル%であり、好ましくは50～89.9  
モル%であり、さらに好ましくは50～84.9である。また、炭素数3から  
20の $\alpha$ オレフィンが1～49.9モル%であり、好ましくは10～49.9  
であり、さらに好ましくは15～49.9である。また非共役ポリエン含量  
は0.1～49モル%の範囲であり、非共役好ましくは0.1～15であり、  
20    さらに好ましくは0.1～10である。

(iii) 以下の式(5)で表されるB値が以下の式(4)を満足することを特徴と  
するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体である；

$$B \geq (1/a - 1) \times 0.26 + 1 \quad \dots (4)$$

ここで

$$B = (c + d) / (2 \times a \times (e + f)) \quad \dots (5)$$

a : エチレンモル分率

c : エチレン- $\alpha$ オレフィンダイアッドモル分率

d : エチレン-非共役ポリエンダイアッドモル分率

5 e :  $\alpha$ オレフィンモル分率

f : 非共役ポリエンモル分率

で表される。

エチレン、プロピレン、5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体では

$$\text{好ましくは } B \geq (1/a - 1) \times 0.28 + 1 \dots (6)$$

10 よりこのましくは  $B \geq (1/a - 1) \times 0.30 + 1 \dots (7)$

である。

ここで上記 a, c, d, e, f は、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを測定し、

J. C. Randall (Macromolecules, 15, 353 (1982) 、

J. Ray (Macromolecules, 10, 773 (1977) らの報告に基づいて求めることができる。

15 エチレン、プロピレン、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) 共重合体では次のようにして求めた。

先ず次の9種のNMR積分値を求めた。

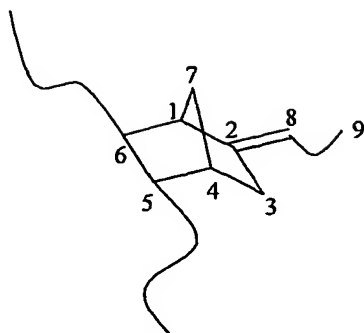
$\langle 1 \rangle \alpha \beta$   $\langle 2 \rangle \alpha \gamma + \alpha \delta$   $\langle 3 \rangle \beta \gamma$   $\langle 4 \rangle \beta \delta$   $\langle 5 \rangle \gamma \delta$   $\langle 6 \rangle \delta \delta$   $\langle 7 \rangle$

$3 E$   $\langle 8 \rangle 3 Z$

20  $\langle 9 \rangle \alpha \alpha + 1 Z + 5 E + 5 Z + 6 E + 6 Z$

ここで  $\langle 7 \rangle$  から  $\langle 9 \rangle$  においてはENBに由来する炭素であり、数字は下図中の位置を示し英字はそれぞれEはE体ZはZ体であることを表す。

5



- 〈2〉は37～39 ppm付近の複数ピークの合計を、〈6〉は29～31 ppm付近の複数ピークの合計からγγとγδピークを除いた数値を、〈9〉は44～48 ppm付近の複数ピークの合計を採用した。

ααは次の通り算出した。

$$\alpha\alpha = \alpha\alpha + 1Z + 5E + 5Z + 6E + 6Z - 2 \times 3E - 3 \times 3Z$$

$$= \langle 9 \rangle - 2 \times \langle 7 \rangle - 3 \times \langle 8 \rangle$$

- 15 ダイアッドは次の通り算出した。尚NN (ENB-ENB連鎖) は観測されなかった。

$$PP \text{ (プロピレン-プロピレン連鎖)} = \alpha\alpha + \alpha\beta / 4$$

$$PE \text{ (プロピレン-エチレン連鎖)} = \alpha\gamma + \alpha\delta + \alpha\beta / 2$$

$$EE \text{ (エチレン-エチレン連鎖)} = (\beta\delta + \delta\delta) / 2 + (\gamma\delta + \beta\gamma) / 4$$

- 20 NE (ENB-ENB連鎖) = (3E + 3Z) × 2

組成は次の通り算出した。

$$e \text{ (}\alpha\text{オレフィンモル分率)} = (PP + PE / 2) / (PP + PE + EE + 3E + 3Z)$$

$$a \text{ (エチレンモル分率)} = (EE + PE / 2) / (PP + PE + EE + 3E +$$



3 Z)

$$f \text{ (非共役ポリエンモル分率)} = (3E + 3Z) / (PP + PE + EE + 3E + 3Z)$$

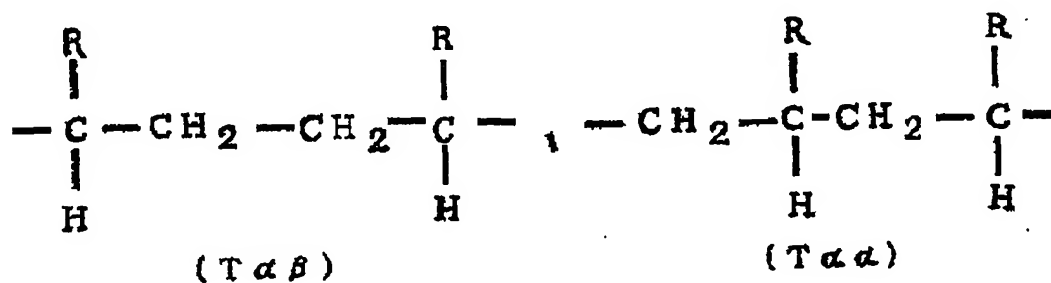
B値は次の通り算出する。

5

$$B \text{ 値} = (PE + NE) / (PP + PE + NE + EE) / (2 \times a \times (e + f))$$

この範囲にあればエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の特に低温での柔軟性が優れている。

- 10 また、本発明の共重合体においては、 $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルにおける強度比  $T_{\alpha\beta} / T_{\alpha\alpha}$  が 0.015 から 0.15 の範囲にあることが好ましく、より好ましくは 0.02 ~ 0.13 であり、さらに好ましくは 0.03 ~ 0.12) である。ここで以下に示すように、 $T_{\alpha\beta}$  は  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにおける  $\alpha$  位および  $\beta$  位に分岐を有する炭素原子のピーク強度を示し、 $T_{\alpha\alpha}$  は両
- 15  $\alpha$  位に分岐を有する炭素原子のピーク強度を示す。



- このような強度比は、以下のようにして求めることができる。すなわち共重合体の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを、たとえば日本電子 (株) 製の 400 MHz NMR 測定装置を用いて測定する。測定は試料濃度が 5 重量%となるように調
- 20 製されたヘキサクロブタジエン/d6-ベンゼン=2/1 (体積比) の混合

溶液を用いて、67.8 MHz、25℃、d6-ベンゼン (128 ppm) 基準で行う。測定された<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを、リンデマンアダムスの提案 (Analysis Chemistry 43, p 1245 (1971))、J. C. Randall (Review Macromolecular Chemistry Physics, C29, 201 (1989))

5 に従って解析して行う。

上記強度比がこの範囲にあると、強度の点で優れている。

本発明においては、炭素数が3-20の $\alpha$ オレフィンは、前記第1～第6の共重合体の製造方法の発明の項に記載したと同様のものを挙げることができ、とくにプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。

10 また本発明においては、非共役ポリエンは前記非共役ポリエンとしては、前記第1～第6の共重合体の製造方法の発明の項に記載したと同様のものを挙げる  
ことができ、ノルボルネン骨格を有するポリエンが特に好ましく、5-エチ  
リデン-2-ノルボルネンが特に好ましい。

また本発明の共重合体においては、共重合体に残存する遷移金属含有量が2  
15 0 ppm以下であることが特に好ましい。この遷移金属含有量は (ICP発光  
分析法) で求めることができる。

以下の実施例において、共重合体の物性は以下のようにして測定した。

(1) 極限粘度 [ $\eta$ ]

デカリン中、135℃で測定した。

20 (2) ムーニー粘度ML (1+4)

100℃でASTM-1646に準拠して測定した。

(2) 共重合体中の未反応残存非共役ポリエン含有量

ポリマーをデカリンに溶解し、ガスクロ内標法で定量した。

(3) 共重合体の遷移金属残存量

ICP発光分析法により定量した。

#### (4) ガラス転移温度

SEIKO社製DSC5200Hを用いて、DSC測定により求めた。試料  
約10mgをアルミパンに詰め50℃/分で200℃まで昇温し、200℃で  
5 5分間保持したのち10℃/分で-100℃まで降温し、次いで10℃/分で  
昇温する際の吸熱曲線が吸熱側へ最初に傾く温度を、その前後直線部の接線の  
交点をガラス転移点とした。

#### 〔発明の効果〕

本発明に係るエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方  
10 法によれば、簡便な工程で、生成重合体に残存する非共役ポリエン濃度が少な  
く、かつ得られたポリマーの着色などの問題が少ない共重合体を得ることがで  
きる。

また、本発明のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体は、低  
温柔軟性に優れた共重合体である。

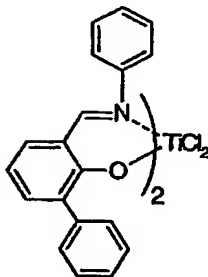
#### 15 実施例

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれ  
らの実施例に限定されるものではない。

##### 〔実施例1〕

十分に窒素置換した1.5リットルのステンレス(SUS)製オートクレー  
20 プに、不純物を除去した5-エチリデン-2-ノルボルネン(以後ENBと略記)  
1.65mlを含むヘキサン675mlを23℃で仕込み、このSUS製オー  
トクレーブを353.16K(80℃)まで加熱した。プロピレンを0.63  
MPaGまで導入し続いて、全圧が0.8MPaGとなるようエチレンで加圧  
した。次に先ずAl濃度2.1mmol/mlのMAOトルエン溶液0.35

7 ml (A 10. 75 mmol) を圧入した。続いて、0. 001 mmol / ml の化合物 (1) (上記記載の方法に従い合成) のトルエン溶液 1. 5 ml を圧入した。



化合物 (1)

- 5 化合物 (1) を圧入後 30 分間、重合を行った。圧力はエチレン加圧により圧入直後の圧力を維持した。

- 規定時間後オートクレーブにメタノール 0. 5 ml を窒素で圧入し、重合を停止した。得られた重合液をトレーに移液し 23℃、-10 mmHg の条件でヘキサンを除去した。これを 130℃、-600 mmHg の条件で 8 時間乾燥
- 10 し、エチレン含量 69 mol %、ENB 転化率 98%、極限粘度  $[\eta]$  1. 0 dl / g、ヨウ素価 20 g / 100 g のエチレン / プロピレン / ENB 共重合体が 15 g 得られた。重合活性は 20 kg / mmol-Ti · h であり、得られたポリマーは無色であった。残留遷移金属は 5 ppm であった。残留非共役ポリエン含量は 150 ppm であった。またポリマーのガラス転移温度 ( $T_g$ ) は
- 15 -44℃ であった。得られたポリマーの B 値は 1. 139 であり、式 (4) の右辺である  $(1/a - 1) \times 0. 26 + 1$  の値は 1. 117 であり、式 (4) の不等式を満たしていた。

また  $^{13}\text{C}$ -NMR により測定して得られた強度比  $T_{\alpha\beta} / T_{\alpha\alpha}$  の値は 0. 052 であった。 また、この遷移金属化合物触媒は、80℃炭素数 2 から 4

の $\alpha$ -オレフィン分圧が0.66MPaであり、0.6MPa以上であった。重合溶液中の平均ENB濃度Cは、上記結果から8.31mmol/L、0.008mmol/Lと計算でき、15mmol/L以下であった。得られた共重合体のエチレン含量は69モル%であり、ほぼ70モル%であった。またヨウ素価は15を超えていた。

またこの重合においては、 $P_0$ （重合圧力）は重合開始から重合終了まで一定に保たれていたもので0.8MPaG（0.9MPa）であった。また、 $P_0$ （炭化水素溶媒と単量体との蒸気圧の合計）は重合圧力0.8MPaG（0.9MPa）であり有機化合物モル分率が0.888であるので0.8MPaとなる。重合温度が80℃であるので式（1-2）、式（3-2）を適用した結果、式（1-2）から求められる $C_{max}$ は0.031mmol/L、式3-2から求められる $C_{max}$ は0.027mmol/Lであり、前記Cはいずれの $C_{max}$ よりも低かった。

#### 〔実施例2〕

15 十分に窒素置換した1.5リットルのステンレス（SUS）製オートクレーブに、不純物を除去したENB0.91mlを含むヘキサン675mlを23℃で仕込み、このSUS製オートクレーブを353.16K（80℃）まで加熱した。プロピレンを0.63MPaGまで導入し続いて、全圧が0.8MPaGとなるようエチレンで加圧した。次に先ずAl濃度2.1mmol/mlの  
20 MAOトルエン溶液0.357ml（Al0.75mmol）を圧入した。続いて、0.001mmol/mlの化合物（1）のトルエン溶液1.5mlを圧入した。

化合物（1）を圧入後25分間、重合を行った。圧力はエチレン加圧により圧入直後の圧力を維持した。

規定時間後オートクレーブにメタノール 0.5 ml を窒素で圧入し、重合を停止した。得られた重合液をトレーに移液し 23°C、-10 mmHg の条件でヘキサンを除去した。これを 130°C、-600 mmHg の条件で 8 時間乾燥し、エチレン含量 69 mol %、ENB 転化率 99 %、極限粘度  $[\eta]$  1.1 dl / g、ヨウ素価 10 g / 100 g のエチレン / プロピレン / ENB 共重合体が 17 g 得られた。重合活性は 27 kg / mmol-Ti · h であり、得られたポリマーは無色であった。重合溶液中の平均 ENB 濃度 C は、上記結果から 0.004 mol / L (4.03 mmol / L) と計算できる。

またこの重合においては、 $P_a$  (重合圧力) は重合開始から重合終了まで一定に保たれていたもので 0.8 MPa G (0.9 MPa) であった。また、 $P_b$  (炭化水素溶媒と単量体との蒸気圧の合計) は重合圧力 0.8 MPa G (0.9 MPa) であり有機化合物モル分率が 0.888 であるので 0.8 MPa となる。重合温度が 80°C であるので式 (1-2)、式 (3-2) を適用した結果、式 (1-2) から求められる  $C_{max}$  は 0.016 mol / L、式 (3-2) から求められる  $C_{max}$  は 0.014 mol / L であり、前記 C はいずれの  $C_{max}$  よりも低かった。

### 〔実施例 3〕

十分に窒素置換した 2.0 リットルのステンレス (SUS) 製オートクレーブに、不純物を除去した 5-エチリデン-2-ノルボルネン (以後 ENB と略記) 5.2 ml を含むヘキサン 800 ml を 23°C で仕込み、ついでこの SUS 製オートクレーブにプロピレン 150 g を導入し、密閉とした後 378.16 K (105°C) まで加熱した。このとき圧力計は 2.2 MPa G を示した。ここで、全圧が 2.9 MPa G となるようエチレンで加圧した。次に先ず Al 濃度 2.1 mmol / ml の MAO トルエン溶液 0.952 ml (Al 2.0 mm

0.1) を圧入した。続いて、0.001 mmol/ml の化合物 (1) のトルエン溶液 4.0 ml を圧入した。

化合物 (1) を圧入後 30 分間、重合を行った。圧力はエチレン加圧により圧入直後の圧力を維持した。規定時間後オートクレーブにメタノール 0.5 ml を窒素で圧入し、重合を停止した。得られた重合液をトレーに移液し 23℃、  
 5 ー10 mmHg の条件でヘキサンを除去した。これを 130℃、ー600 mmHg の条件で 8 時間乾燥し、エチレン含量 6.9 mol%、ENB 転化率 98%、  
 極限粘度 $[\eta]$  0.8 dl/g、ヨウ素価 20 g/100 g のエチレン/プロピレン/ENB 共重合体が 1.8 g 得られた。重合活性は 9 kg/mol Ti ·  
 10 h であり、得られたポリマーは無色であった。残留遷移金属は 10 ppm であった。重合溶液中の平均 ENB 濃度 C は、上記結果から 0.031 mol/L (31.1 mmol/L) と計算できる。

またこの重合においては、 $P_0$  (重合圧力) は重合開始から重合終了まで一定に保たれていたもので、2.9 MPa G (3.0 MPa) であった。また、 $P_0$  (炭化水素溶媒と単量体との蒸気圧の合計) は重合圧力 2.9 MPa G (3.0 MPa) であり有機化合物モル分率が (0.966) であるので (2.9) MPa となる。重合温度が 105℃ であるので式 (1-2)、式 (3-2) を適用した結果、式 (1-2) から求められる  $C_{max}$  は 0.097 mol/L、  
 15 式 (3-2) から求められる  $C_{max}$  は 0.093 mol/L であり、前記 C  
 20 はいずれの  $C_{max}$  よりも低かった。

#### [比較例 1]

十分に窒素置換した 1.5 リットルのステンレス (SUS) 製オートクレーブに、不純物を除去した ENB 12 ml を含むヘキサン 675 ml を 23℃ で仕込み、この SUS 製オートクレーブを 80℃ まで加熱し、353.16 K (8

0℃) となったところで、プロピレンを0.3 MPaまで導入し続いて、全圧が0.8 MPaとなるようエチレンで加圧した。次に先ず0.15 mmolのトリイソブチルアルミニウムを圧入した。続いて、0.001 mmol/ml濃度の(tert-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチルー $\eta$ 5-シクロペンタジエニル)シランチタンジクロリドのヘキサン溶液0.75 ml、および0.003 mmol/ml濃度のトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのトルエン溶液1.25 mlをそれぞれ個別に圧入した。

トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートを圧入後15分間、重合を行った。圧力はエチレン加圧により圧入直後の圧力を維持した。規定時間後オートクレーブにメタノール3 mlを窒素で圧入し、重合を停止した。得られた重合液をトレーに移液し23℃、-10 mmHgの条件でヘキサンを除去した。これを130℃、-600 mmHgの条件で8時間乾燥し、エチレン含量6.8 mol%、ENB転化率30%、極限粘度 $[\eta]$  3.1 dl/g、ヨウ素価20 g/100 gのエチレン/プロピレン/ENB共重合体が4.1 g得られた。重合活性は219 kg/mol-Zr $\cdot$ hであり、得られたポリマーは無色であった。またポリマーのガラス転移温度( $T_g$ )は-38℃であった。得られたポリマーのB値は0.97であり、式(4)の右辺である $(1/a - 1) \times 0.26 + 1$ の値は1.122であり、式(4)の不等式を満たしていなかった。

また $^{13}\text{C}$ -NMRにより測定して得られた強度比 $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$ の値は(0.14)であった。

また、この遷移金属化合物触媒は、80℃炭素数2から4の $\alpha$ -オレフィン分圧が0.66 MPaであり、0.6 MPa以上であった。重合溶液中の平均ENB濃度Cは、上記結果から0.107 mol/L (107 mmol/L)



と計算でき、 $15 \text{ mmol/L}$ を超えていた。得られた共重合体のエチレン含量は68モル%であり、ほぼ70モル%であった。またヨウ素価は15を超えていた。Cが高いにもかかわらず、ヨウ素価IVは20でしかないため、Cが $15 \text{ mmol/L}$ でこの重合を行った場合には、ヨウ素価IVは15を下回る  
5 と考えられる。

またこの重合においては、 $P_a$ （重合圧力）は重合開始から重合終了まで一定に保たれていたもので $0.8 \text{ MPa G}$ （ $0.9 \text{ MPa}$ ）であった。また、 $P_b$ （炭化水素溶媒と単量体との蒸気圧の合計）は重合圧力 $0.8 \text{ MPa G}$ （ $0.9 \text{ MPa}$ ）であり有機化合物モル分率が（0.888）であるので（0.8）  
10  $\text{MPa}$ となる。重合温度が $80^\circ\text{C}$ であるので式（1-2）、式（3-2）を適用した結果、式（1-2）から求められる $C_{\text{max}}$ は $0.031 \text{ mol/L}$ 、式（3-2）から求められる $C_{\text{max}}$ は $0.027 \text{ mol/L}$ であり、前記Cはいずれの $C_{\text{max}}$ よりも高かった。

〔比較例2〕

15 十分に窒素置換した $1.5$ リットルのステンレス（SUS）製オートクレーブに、不純物を除去したENB $1.2 \text{ ml}$ を含むヘキサン $675 \text{ ml}$ を $23^\circ\text{C}$ で仕込み、このSUS製オートクレーブを $40^\circ\text{C}$ まで加熱し、 $40^\circ\text{C}$ となったところで、水素を $250 \text{ Nm l}$ 添加した。次にプロピレンを $0.54 \text{ MPa}$ まで導入し続いて、全圧が $0.8 \text{ MPa}$ となるようエチレンで加圧した。

20 次に先ず $0.5 \text{ mmol}$ のエチルアルミニウムセスキクロリドを圧入した。続いて、 $0.01 \text{ mmol/ml}$ のジクロロエトキシバナジウムオキシドのヘキサン溶液 $5 \text{ ml}$ （ $0.05 \text{ mmol}$ ）を圧入した。

ジクロロエトキシバナジウムオキシドのヘキサン溶液圧入後10分間、重合を行った。規定時間後オートクレーブにメタノール $3 \text{ ml}$ を窒素で圧入し、重

合を停止した。得られた重合液をトレーに移液し  $23^{\circ}\text{C}$ 、 $-10\text{ mmHg}$  の条件でヘキサンを除去した。これを  $130^{\circ}\text{C}$ 、 $-600\text{ mmHg}$  の条件で8時間乾燥し、エチレン含量  $70\text{ mol}\%$ 、ENB転化率  $85\%$ 、極限粘度  $[\eta] 3.0\text{ dl/g}$ 、ヨウ素価  $21\text{ g/100 g}$  のエチレン/プロピレン/ENB共重合体が  $9\text{ g}$  得られた。重合活性は  $1.08\text{ kg/mol-Zr}\cdot\text{h}$  であり、得られたポリマーは褐色であり実使用に耐える状態でなかった。残留遷移金属は  $150\text{ ppm}$  以上であった。またポリマーのガラス転移温度 ( $T_g$ ) は  $-43^{\circ}\text{C}$  であった。得られたポリマーのB値は  $1.105$  であり、式(4)の右辺である  $(1/a-1) \times 0.26 + 1$  の値は  $1.111$  であり、式(4)の不等式を満たしていなかった。

また  $^{13}\text{C}$ -NMRにより測定して得られた強度比  $T_{\alpha\beta}/T_{\alpha\alpha}$  の値は  $(1.42)$  であった。

重合溶液中の平均ENB濃度Cは、上記結果から  $0.007\text{ mol/L}$  ( $7.05\text{ mmol/L}$ ) と計算できる。またこの重合においては、 $P_a$  (重合圧力) は重合開始から重合終了まで一定に保たれていたもので、 $0.8\text{ MPa G}$  ( $0.9\text{ MPa}$ ) であった。また、 $P_b$  (炭化水素溶媒と単量体との蒸気圧の合計) は重合圧力  $0.8\text{ MPa G}$  ( $0.9\text{ MPa}$ ) であり有機化合物モル分率が  $0.888$  であるので  $0.8\text{ MPa}$  となる。重合温度が  $313.16\text{ K}$  ( $40^{\circ}\text{C}$ ) であるので式(1-1)、式(3-1)を適用した結果、式(1-1)から求められる  $C_{\text{max}}$  は  $0.062\text{ mol/L}$ 、式(3-1)から求められる  $C_{\text{max}}$  は  $0.054\text{ mol/L}$  であり、前記Cはいずれの  $C_{\text{max}}$  よりも低かった。

## 請求の範囲

1.

エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとを、

炭化水素溶媒中、遷移金属化合物触媒を用いて共重合して得られた共重合体  
 5 を含む溶液から、触媒残渣を除去することなく未反応単量体および炭化水素溶媒を除去する、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法であって、

重合温度100℃以上、重合圧力2.7MPa以上の条件下、

重合溶液中の非共役ポリエン濃度が以下に示す最大非共役ポリエン濃度  
 10  $C_{\max}$  (mol/L) 未満で共重合することを特徴とするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法；

共重合体のヨウ素価 (IV) が9.0g/100g以上17.0g/100g未満の場合：

$$C_{\max} = 0.050 \text{ (mol/L)}$$

15 共重合体のヨウ素価 (IV) が17.0g/100g以上の場合：

$$C_{\max} = 0.104 \text{ (mol/L)}。$$

2.

エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとを、

炭化水素溶媒中、遷移金属化合物触媒を用いて共重合して得られた共重合体  
 20 を含む溶液から、触媒残渣を除去することなく未反応単量体および炭化水素溶媒を除去する、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法であって、

重合温度100℃以上、炭化水素溶媒と未反応単量体との蒸気圧の合計が2.7MPa以上の条件下、

重合溶液中の非共役ポリエン濃度が以下に示す最大非共役ポリエン濃度  $C_{max}$  (mol/L) 未満で共重合することを特徴とするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法；

共重合体のヨウ素価 (IV) が  $9.0 \text{ g} / 100 \text{ g}$  以上  $17.0 \text{ g} / 100 \text{ g}$

5 未満の場合：

$$C_{max} = 0.050 \text{ (mol/L)}$$

共重合体のヨウ素価 (IV) が  $17.0 \text{ g} / 100 \text{ g}$  以上の場合：

$$C_{max} = 0.104 \text{ (mol/L)}。$$

3.

10 エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとを、

炭化水素溶媒中、遷移金属化合物触媒を用いて共重合して得られた共重合体を含む溶液から、触媒残渣を除去することなく未反応単量体および炭化水素溶媒を除去する、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法であって、

15 重合温度  $T$  (K)、重合圧力  $P_a$  (MPa) の条件下、

重合溶液中の非共役ポリエン濃度が以下に示す最大非共役ポリエン濃度  $C_{max}$  (mol/L) 未満で共重合することを特徴とするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法；

重合温度が  $353.16 \text{ K}$  ( $80^\circ\text{C}$ ) 未満の場合：

$$20 \quad C_{max} = 0.050 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{(12.25 + 1.16 \times \log P_a + 5.37 \times \log(1/T))}$$

重合温度が  $353.16 \text{ K}$  ( $80^\circ\text{C}$ ) 以上  $393.16 \text{ K}$  ( $120^\circ\text{C}$ ) 未満の場合：

$$C_{max} = 0.050 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{(11.88 + 1.23 \times \log P_a + 5.23 \times \log(1/T))}$$

重合温度が  $393.16 \text{ K}$  ( $120^\circ\text{C}$ ) 以上の場合

$$C_{max} = 0.050 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{\{19.02 + 1.61 \times \log P^a + 8.02 \times \log(1/T)\}}$$

4.

エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとを、

- 炭化水素溶媒中、遷移金属化合物触媒を用いて重合して得られた共重合体を  
5 含む溶液から、触媒残渣を除去することなく未反応単量体および炭化水素溶媒  
を除去する、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法  
であって、

重合温度 $T$  (K)、炭化水素溶媒と単量体との蒸気圧の合計 $P_b$  (MPa) の  
条件下、

- 10 重合溶液中の非共役ポリエン濃度が以下に示す最大非共役ポリエン濃度  
 $C_{max}$  (mol/L) 未満で共重合することを特徴とするエチレン・ $\alpha$ -オレフィ  
ン・非共役ポリエン共重合体の製造方法；

重合温度が353.16 K (80°C) 未満の場合：

$$C_{max} = 0.050 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{\{12.25 + 1.16 \times \log P^b + 5.37 \times \log(1/T)\}}$$

- 15 重合温度が353.16 K (80°C) 以上393.16 K (120°C) 未満の  
場合：

$$C_{max} = 0.050 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{\{11.88 + 1.23 \times \log P^b + 5.23 \times \log(1/T)\}}$$

重合温度が393.16 K (120°C) 以上の場合

$$C_{max} = 0.050 \times \text{ヨウ素価 (IV)} \times 10^{\{19.02 + 1.61 \times \log P^b + 8.02 \times \log(1/T)\}}$$

- 20 5.

エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとを、炭化水素溶媒中で式(1)  
を満たす条件で共重合し、

重合後の重合液から触媒残渣を除去する工程を含まないことを特徴とする共  
重合体の製造方法。

[重合液中のエチレン濃度 (w t %) × ポリマー中の非共役ポリエン濃度 (w t %) ÷ 重合液中の非共役ポリエン濃度 (w t %)] ≥ 20 … (1)

6.

遷移金属化合物触媒を用いて共重合を行い、

- 5 重合後の重合液から触媒残渣を除去することなしに、未反応単量体および炭化水素溶媒を除去することを特徴とする請求項5に記載のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法。

7.

未反応単量体および炭化水素溶媒の除去が蒸発除去であることを特徴とする

- 10 請求項1から6のいずれかに記載のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法。

8.

共重合体中に残存する未反応ポリエン含量が500ppm以下であることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非

- 15 共役ポリエン共重合体の製造方法。

9.

前記遷移金属化合物触媒は、

重合温度80℃下、反応器内部が気相と液相からなる反応装置を用い、気相部のエチレンとプロピレンとの分圧の合計が0.6MPa以上、かつ液相部の

- 20 非共役ポリエン濃度が15mmol/L以下の条件でエチレンとプロピレンと非共役ポリエンとを共重合した際に、

エチレン含量70mol%、ヨウ素価15以上のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体を与える触媒であることを特徴とする、請求項1から8のいずれかに記載のエチレン・プロピレン・非共役ポリエン共重合体の製造方

法。

10.

共重合体の遷移金属含有量が20ppm以下であることを特徴とする、請求項1から9のいずれかに記載のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共

5 重合体の製造法。

11.

(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、

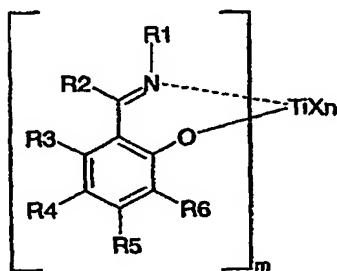
(B) 下記(B-1)から(B-3)から選ばれる少なくとも1種の化合物；

(B-1) 有機金属化合物、

10 (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、

とからなる遷移金属化合物を含む重合触媒を用いることを特徴とするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体の製造方法。



... (I)

- 15 [式中、mは、1～4の整数を示し、R1～R5は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、R6は、フェニル基に結合した炭素が1級、2級、または3級炭素である脂肪族炭化水素基、フェ
- 20 ニル基に結合した炭素が1級、2級、または3級炭素である脂環族炭化水素基

および芳香族基から選ばれ、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

また、 $m$ が2以上の場合には $R_1 \sim R_6$ で示される基のうち2個の基が連結されていてもよく（但し、 $R_1$ 同士が結合されることはない）、

5  $n$ は、チタン原子の価数を満たす数であり、

$X$ は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、 $n$ が2以上の場合、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、また $X$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。]

12.

エチレンと炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとの共重合体であって、

15 (i) 100℃のムーニー粘度 $ML(1+4)$  100℃が、5～190、もしくは135℃のデカリン中での極限粘度 $[\eta]$ が0.02～10 dl/gであること、

(ii) エチレンと $\alpha$ -オレフィンと非共役ポリエンとの合計100モル%に対して、

20 エチレンが50～98.9モル%、

炭素数3から20の $\alpha$ -オレフィンが1～49.9モル%、

非共役ポリエンが0.1～49モル%の割合で存在すること、および

(iii) 以下に示す $B$ 値が以下の式(2)の関係を満足すること、  
を特徴とするエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体。



$$B \geq (1/a - 1) \times 0.26 + 1 \quad \dots (2)$$

[式中、 $B = (c + d) / (2 \times a \times (e + f))$ 、

$a$  : エチレンモル分率、 $c$  : エチレン- $\alpha$ -オレフィンダイアッドモル分率、

$d$  : エチレン-非共役ポリエンダイアッドモル分率、

5  $e$  :  $\alpha$ -オレフィンモル分率、 $f$  : 非共役ポリエンモル分率、である。]

13.

非共役ポリエンが、ノルボルネン骨格を有するポリエンであることを特徴とする請求項12に記載のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体。

14.

10  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルの強度比  $T_{\alpha\beta} / T_{\alpha\alpha}$  が  $0.015 \sim 0.15$  であることを特徴とする請求項12または13に記載のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体。

15.

共重合体の遷移金属含有量が  $20 \text{ ppm}$  以下であることを特徴とする、請求  
15 項12～14のいずれかに記載のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000586

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F210/18, C08F4/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F210/00-210/18, C08F4/60-4/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-8408 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 14 January, 1988 (14.01.88), Claims; examples (Family: none)	1-4, 7-9.
X	JP 2-142807 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 31 May, 1990 (31.05.90), Claims; examples (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 April, 2004 (06.04.04)

Date of mailing of the international search report  
20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000586

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-512600 A (Exxon Chemical Patents Inc.), 02 December, 1998 (02.12.98), Claims; table I & WO 96/12744 A1 & EP 788521 A1 & CN 1161700 A & US 6300451 B1 & DE 69506906 C2 & TW 422857 B & CA 2202402 A	1-4
X	WO 00/59962 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 12 October, 2000 (12.10.00), Claims; examples & CN 1310730 A & EP 1088836 A1 & KR 2001043825 A & US 6410650 B1	5-10,12,13, 15
X	JP 9-71617 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 18 March, 1997 (18.03.97), Examples & CA 2165644 A & CN 1130639 A & EP 718325 A2 & KR 190428 B1 & TW 383313 A & US 5696214 A	5-10,12,13, 15
X	JP 5-262827 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 12 October, 1993 (12.10.93), Examples & CA 2087916 A & EP 552945 A2 & KR 230660 B1 & US 5599885 A	5-10,12,15
X	JP 11-315109 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 16 November, 1999 (16.11.99), Claims; Par. Nos. [122] to [0152], [0284] to [0285] & CA 2235905 A & CN 1199052 A & EP 874005 A1 & TW 420693 A & KR 98081756 A & US 2002/055600 A1	11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000586

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000586

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

This application involves the following four groups of inventions.

1. Claims 1-4 and 7-10

They relate to a process for producing an ethylene/ $\alpha$ -olefin/unconjugated polyene copolymer at a specific temperature and pressure, wherein the unconjugated-polyene concentration in the polymerization mixture solution is regulated to a specific value or less.

2. Claims 5 and 6

They relate to a process in which ethylene, an  $\alpha$ -olefin, and an unconjugated polyene are copolymerized under such conditions that the ethylene concentration in the polymerization mixture solution, the unconjugated-polyene concentration in the polymer, and the unconjugated-polyene concentration in the polymerization mixture solution satisfy a specific relationship.

3. Claim 11

It relates to a process for producing an ethylene/ $\alpha$ -olefin/unconjugated polyene copolymer with the aid of a specific catalyst.

4. Claims 12-15

They relate to an ethylene/ $\alpha$ -olefin/unconjugated polyene copolymer satisfying specific material properties.

These four groups of inventions are not considered to be a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 210/18, C08F 4/64

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 210/00-210/18, C08F 4/60-4/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 63-8408 A (三井石油化学工業株式会社), 1988. 01. 14, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 7-9
X	JP 2-142807 A (出光石油化学株式会社), 1990. 05. 31, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 10-512600 A (エクソン・ケミカル・パテント・インク), 1998. 12. 02, 特許請求の範囲, 表 I &WO 96/12744 A1 &EP 788521 A1 &CN 1161700 A &US 6300451 B1 &DE 69506906 C2 &TW 422857 B &CA 2202402 A	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小出 直也

4 J 9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 00/59962 A1 (三井化学株式会社), 2000. 10. 12, 請求の範囲, 実施例 &CN 1310730 A &EP 1088836 A1 &KR 2001043825 A &US 6410650 B1	5-10, 12, 13, 15
X	JP 9-71617 A (三井石油化学工業株式会社), 1997. 03. 18, 実施例 &CA 2165644 A &CN 1130639 A &EP 718325 A2 &KR 190428 B1 &TW 383313 A &US 5696214 A	5-10, 12, 13, 15
X	JP 5-262827 A (三井石油化学工業株式会社), 1993. 10. 12, 実施例 &CA 2087916 A &EP 552945 A2 &KR 230660 B1 &US 5599885 A	5-10, 12, 15
X	JP 11-315109 A (三井化学株式会社), 1999. 11. 16, 特許請求の範囲, 【0122】 ~ 【0152】, 【0284】 ~ 【0285】 &CA 2235905 A &CN 1199052 A &EP 874005 A1 &TW 420693 A &KR 98081756 A &US 2002/055600 A1	11

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

## 別紙参照

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。



この出願には、次の4つの発明群が含まれている。

1. 請求の範囲1～4, 7～10

これらは、特定の温度、圧力でエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体を製造するにあたり、重合溶液中の非共役ポリエン濃度を特定量以下とする方法に関する。

2. 請求の範囲5, 6

これらは、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン、非共役ポリエンを、重合液中のエチレン濃度、ポリマー中の非共役ポリエン濃度、重合液中の非共役ポリエン濃度が特定の関係を満足する条件で共重合する方法に関する。

3. 請求の範囲11

これは、特定の触媒を用いてエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体を製造する方法に関する。

4. 請求の範囲12～15

これらは、特定の物性を満足するエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体に関する。

これら4つの発明群は、単一の一般的発明概念を形成するように関連している一群の発明であるとは認められない。